

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SUZAMAR MOURA COSTA ROSA

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO
TiO₂ E CARVÃO ATIVADO, VISANDO A DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS
POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

CURITIBA

2014

SUZAMAR MOURA COSTA ROSA

PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO
TiO₂ E CARVÃO ATIVADO, VISANDO A DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS
POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ da Universidade Federal do Paraná – UFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora.

CURITIBA

2014

R788p

Rosa, Suzamar Moura Costa

Preparo, caracterização e uso de nanocompósitos contendo TiO₂ e carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatalise heterogênea/ Suzamar Moura Costa Rosa. – Curitiba, 2014.
144 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Química, 2014.

Orientador: Patrício Guillermo Peralta Zamora .

Bibliografia: p. 126-144.

1. Oxidação. 2. Fotocatálise. 3. Poluentes. 4. Cromatografia. 5. Materiais nanoestruturados. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zamora, Patrício Guillermo Peralta. III. Título.

CDD: 547.7


TERMO DE APROVAÇÃO

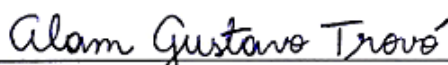
**PREPARO, CARACTERIZAÇÃO E USO DE NANOCOMPÓSITOS CONTENDO TiO_2 E
CARVÃO ATIVADO VISANDO A DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

por

SUZAMAR MOURA COSTA ROSA

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador: 
Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR


Prof. Dr. Alam Gustavo Trovó
Instituto de Química – UFU


Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 01 de agosto de 2014.

Dedico este trabalho à minha irmã
Sthefany, a qual espero contribuir para
sua formação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer à minha mãe Sirlene, que sempre me incentivou a estudar e ajudou em todos os momentos da minha vida, o que sem dúvida, contribuiu grandemente para a realização desse trabalho: muito obrigada!

Ao meu orientador professor Patricio Peralta-Zamora (o profe) que desde o começo colaborou para minha formação nesta etapa, por sua paciência, sabedoria, pelos ótimos momentos em que passamos, tanto pelas risadas quanto pelo seu incrível carisma com as pessoas. Quero que saiba que lhe admiro muito.

Aos membros e amigos do grupo TECNOTRATER, Daniele Firak, Vanessa Vargas, Alecsandra dos Santos, Bianca do Amaral, Larissa Bach, Sandra Stets, Jéssica Araujo, Jéssica Schneider, Ellery Garbellini, Ivan de Barros e em especial à Arlene Nossol, a qual, com sua amizade e dedicação, me guiou na direção certa para a confecção deste trabalho.

Agradeço também aos colegas que fizeram parte do grupo, Ana Domakoski, Marcus de Liz e Rosangela Colaço, os quais sempre estavam presentes e dispostos a me ensinar no início do curso. Aos professores Sérgio Vaz e Noemi Nagata, por sua amizade.

Ao grupo GQM, Mascote (Eduardo Neiva), Samantha Husmann, Hiany Mehl, Carolina de Matos, Victor de Souza e ao professor Aldo Zarbin, pela amizade e disposição em ajudar com uso dos equipamentos para caracterização de materiais, bem como na compreensão dos resultados das análises. Não poderia deixar de agradecer ao professor Edson Nossol, principalmente, em função de sua paciência e dedicação, que permitiram grande parte do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos colegas do LabQAM, cuja presença direta ou indiretamente proporcionou um ótimo ambiente de trabalho e estudos para mim.

Aos meus colegas do LABEAM, Guilherme Samways, Tamiris Kostianovicz, Rafael Farah, Luis Dombroski, professor Miguel Aisse e à Marcela Bortoletto, pela amizade e confiança.

Aos professores que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, presentes como bancas de qualificação e/ou defesa, Marcio Bergamini, Marco Grassi e Alam Trovó.

À UFPR, que considero como minha casa.

À CAPES, que me proporcionou aporte financeiro, essencial para o desenvolvimento dessa pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são”
(Aristóteles).

RESUMO

Neste trabalho foi avaliada a potencialidade dos processos avançados de oxidação, com foco na porcentagem de remoção (%) de estrogênios em função do tempo (min), sobre uma mistura aquosa de 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2), ambos na concentração inicial de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$. O processo de degradação se fundamentou na fotocatalise heterogênea assistida por radiação artificial UV-A (lâmpada de 125 W) e uso de dióxido de titânio (TiO_2) e carvão ativado na forma de nanocompósitos (método sol-gel) e misturas mecânicas. As condições de trabalho (concentração de catalisador e pH da solução) foram otimizadas com planejamento fatorial 2^2 . Os materiais testados foram caracterizados por técnicas de *ATG-DSC*, *XRD*, Raman, *DRIFTS*, *SEM-EDS* e UV-VIS as quais permitiram a obtenção da proporção carvão ativado/ TiO_2 , composição de fases cristalinas, tamanho de cristalitos, grau de desordem, grupos funcionais característicos, morfologia superficial e estimativa de *band-gap* óptico. Os resultados foram comparados com o padrão de referência TiO_2 -P25 (Degussa). A influência do tipo de co-solvente (acetonitrila e metanol) no grau de degradação também foi estudada. O controle analítico foi feito por espectroscopia de fluorescência molecular e *HPLC-DAD*. A concentração de fotocatalisador (250 mg L^{-1}) e valor de pH (6) da solução de trabalho foram aplicados para todos os materiais testados. Os nanocompósitos foram sintetizados com sucesso e foram empregados nos estudos de degradação de ambos os hormônios (E2 e EE2) cujo perfil de remoção se mostrou similar entre eles. A degradação fotocatalítica foi maior que 90 % na presença de TiO_2 -P25 em tempos de 4 min enquanto que o TiO_2 sintetizado precisou de maiores tempos de reação (6 min). Um leve efeito sinérgico foi observado nos nanocompósitos à base de TiO_2 (constituídos majoritariamente de bruquita) e carvão ativado, por outro lado, as misturas mecânicas não apresentaram melhora na capacidade de degradação. Os materiais pirolisados a 900°C exibiram menores percentuais de remoção, associados principalmente à sua constituição cristalina a qual era formada em sua totalidade por rutilo. O uso de metanol como co-solvente apresentou profunda influência na eficiência fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 sintetizadas e no produto comercial (TiO_2 -P25), contribuindo para menores taxas de remoção comparativamente ao uso de acetonitrila, todavia, este efeito influenciou menos os materiais contendo carvão ativado. Em função dessas observações, pôde-se concluir que os processos avançados de oxidação apresentaram grande eficiência para remoção de estrogênios, embora não tenham sido observados, nas condições deste trabalho, efeitos sinérgicos entre o dióxido de titânio e carvão ativado.

Palavras-chave: Processos avançados de oxidação. Fotocatálise heterogênea. Poluentes emergentes. Cromatografia em fase líquida de alta eficiência. Nanocompósitos.

ABSTRACT

This work evaluated the potential of advanced oxidation processes, focusing on the estrogens degradation percentage (%) by time (min) in aqueous mixture of 17 β -estradiol (E2) and 17 α -ethinylestradiol (EE2), both at 1,0 mg L⁻¹. This process was based on heterogeneous photocatalysis assisted by artificial UV-A light (125 W lamp), using titanium dioxide (TiO₂) and activated carbon as nanocomposites (sol-gel method) and mechanical mixtures. Working conditions (photocatalyst concentration and pH of the solution) were optimized by a factorial design 2². The tested materials were characterized by several techniques as TGA-DSC, XRD, Raman, DRIFTS, SEM-EDS and UV-VIS, which allowed to obtain the ratio of activated carbon/TiO₂, the crystalline phase composition, the crystallite size, the disorder degree, the presence of characteristic functional groups, the surface morphology and the estimated optical band-gap. The results were compared with the standard reference-P25 TiO₂ (Degussa). The influence of the type of co-solvent (acetonitrile and methanol) in the percentage of degradation was also studied. The analytical control was made by molecular fluorescence spectroscopy and HPLC-DAD. The concentration of photocatalyst (250 mg L⁻¹) and pH (6) of working solution were applied to all the materials tested. The study showed that the degradation profile of both estrogens was similar. It was observed that in the presence of TiO₂-P25 more than 90 % of E2 and EE2 were removed in 4 min, while TiO₂ synthesized required longer reaction times (6 min). The presence of activated carbon in the nanocomposite materials (consisting mainly of bruquita) promoted a slight synergistic effect and the mechanical mixtures do not showed improvement in the degradation capacity. The materials pyrolysed, at 900 °C, promoted a smaller percentage removal, mainly associated with their crystal structure, which consisted entirely of rutile. The use of methanol as co-solvent, had profound influence in the photocatalytic efficiency with synthesized TiO₂ and the commercial TiO₂-P25, contributing to lower removal rates when compared to the use of acetonitrile. However, this effect was less influent in the materials containing activated carbon. With these observations, it was concluded that advanced oxidation processes shows a great efficiency on the degradation of estrogens, although synergistic effects between the titanium dioxide and activated carbon were not observed, under the studied conditions.

Keywords: Advanced oxidation processes. Heterogeneous photocatalysis. Emerging pollutants. High performance liquid chromatography. Nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 -	ESTRUTURAS DOS ESTROGÊNIOS (a) 17β -ESTRADIOL, E2 E (b) 17α -ETINILESTRADIOL, EE2. A REGIÃO CIRCULADA EM (b) É REFERENTE AO GRUPO ETINIL PRESENTE NA POSIÇÃO 17 DA ESTRUTURA DE EE2.....	34
FIGURA 2 -	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR POR ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO.....	40
FIGURA 3 -	ESTRUTURAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO NAS FORMAS CRISTALINAS (a) ANATASE, (b) RUTILO E (c) BRUQUITA.....	43
FIGURA 4 -	ESTRUTURA GERAL DA DISTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PORO NO CARVÃO ATIVADO.....	52
FIGURA 5 -	ESTRUTURA GERAL E GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM SER ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO.....	53
FIGURA 6 -	DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS EM DIFERENTES RAZÕES DE TiO_2/CA	55
FIGURA 7 -	FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO.....	63
FIGURA 8 -	SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PELO MÉTODO SOL-GEL.....	65
FIGURA 9 -	FORNO TUBULAR EMPREGADO NA PIRÓLISE DE NANOMATERIAIS.....	66
FIGURA 10 -	REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA.....	70
FIGURA 11 -	ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DE UMA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO.....	71

FIGURA 12 - IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS MATERIAIS EM ESTUDO.....	76
FIGURA 13 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE CA. O <i>INSERT</i> É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC.....	77
FIGURA 14 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE TiO ₂ /CA-11,4. O <i>INSERT</i> É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC.....	77
FIGURA 15 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE TiO ₂ /CA-18,0. O <i>INSERT</i> É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC.....	78
FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (a) TiO ₂ -P25, (b) TiO ₂ , (c) TiO ₂ /CA-11,4, (d) TiO ₂ /CA-18,0 E (e) CA. OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES SÃO RELATIVOS AOS PLANOS CRISTALOGRÁFICOS.....	80
FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS TiO ₂ , TiO ₂ /CA-11,4 E TiO ₂ /CA-18,0 SUBMETIDAS À PIRÓLISE A 900 °C EM ATMOSFERA INERTE (Ar). OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES SÃO RELATIVOS AOS PLANOS CRISTALOGRÁFICOS.....	83
FIGURA 18 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a) TiO ₂ -P25, (b) TiO ₂ , (c) TiO ₂ /CA-11,4, (d) TiO ₂ /CA-18,0 E (e) CA.....	85
FIGURA 19 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTES ÀS AMOSTRAS (a) TiO ₂ -P25, (b) TiO ₂ , (c) TiO ₂ /CA-11,4, (d) TiO ₂ /CA-18,0 E (e) CA.....	87
FIGURA 20 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTES ÀS AMOSTRAS (a) TiO ₂ -900, (b) TiO ₂ /CA-11,4-900 E (c) TiO ₂ /CA-18,0-900.....	87

FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO (CA) DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA.....	89
FIGURA 22 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), SILÍCIO (Si), ENXOFRE (S) E CLORO (Cl).....	90
FIGURA 23 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA COMERCIAL TiO ₂ -P25 DEPOSITADA EM FITA DE CARBONO.....	91
FIGURA 24 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO ₂ -P25. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O) E Ti (TITÂNIO).....	91
FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO ₂ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO E EM FITA DE CARBONO.....	92
FIGURA 26 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO ₂ . OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO), Cl (CLORO) E Ti (TITÂNIO).....	93
FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO ₂ -900 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO E EM FITA DE CARBONO.....	94

FIGURA 28 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2 -900. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO) E Ti (TITÂNIO).....	94
FIGURA 29 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO_2/CA -11,4 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO.....	95
FIGURA 30 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2/CA -11,4. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO), CLORO (Cl) E Ti (TITÂNIO).....	96
FIGURA 31 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO_2/CA -11,4-900 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO.....	97
FIGURA 32 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2/CA -11,4-900. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO) E Ti (TITÂNIO).....	97
FIGURA 33 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO_2/CA -18,0 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO.....	99
FIGURA 34 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2/CA -18,0. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), CLORO (Cl) E Ti (TITÂNIO).....	99

FIGURA 35 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO.....	100
FIGURA 36 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), SILÍCIO (Si) E Ti (TITÂNIO).....	100
FIGURA 37 - REPRESENTAÇÃO DO <i>BAND-GAP</i> ÓPTICO A PARTIR DOS ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS (a) $\text{TiO}_2\text{-P25}$, (b) TiO_2 , (c) $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ E (d) $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$. AS SETAS INDICAM O <i>BAND-GAP</i> ÓPTICO ONDE HÁ O CRUZAMANTO DAS LINHAS TANGENTES.....	101
FIGURA 38 - ESPECTROS NO MODO FLUORESCÊNCIA EM 3D TÍPICOS PARA OS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2, AMBOS NA CONCENTRAÇÃO DE $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. A FIGURA RELACIONA A INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (u.a.) EM FUNÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO (nm) E EMISSÃO (nm) ONDE FORAM DETECTADOS PICOS DE INTERESSE. A LEITURA DAS AMOSTRAS FOI FEITA EM ACN:ÁGUA NA PROPORÇÃO 1,0 mL:1,5 mL.....	104
FIGURA 39 - CURVAS ANALÍTICAS MÉDIAS ($n = 7$) REFERENTES AOS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2 OBTIDAS EM TRIPLICATA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR. OS <i>INSERTS</i> SÃO RELATIVOS ÀS EQUAÇÕES DA RETA ($y = ax + b$) E AOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2). A LEITURA DAS AMOSTRAS FOI FEITA EM ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL); VELOCIDADE DE VARREDURA DE 2400 nm min^{-1} ; FLUORESCÊNCIA NO MODO 3D; $\lambda_{\text{em(máx)}} = 305 \text{ nm}$ e $\lambda_{\text{ex(máx)}} = 280 \text{ nm}$	105

- FIGURA 40 - CROMATOGRAMA TÍPICO DOS ESTROGÊNIOS E2 E EE2 DILUÍDOS EM ÁGUA NA CONCENTRAÇÃO DE $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ 106
- FIGURA 41 - CURVAS ANALÍTICAS MÉDIAS ($n = 10$) REFERENTES AOS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2 OBTIDAS EM DUPLICATA POR *HPLC/DAD* (197 nm). OS *INSERTS* SÃO RELATIVOS ÀS EQUAÇÕES DA RETA ($y = ax + b$) E AOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2). O SOLVENTE EMPREGADO NA DILUIÇÃO DE CADA CONCENTRAÇÃO FOI O METANOL E AS CONDIÇÕES DE LEITURA DAS AMOSTRAS FORAM: $50 \text{ }\mu\text{L}$ DE INJEÇÃO AMOSTRA; FASE MÓVEL CONSTITUÍDA DE ACN:ÁGUA (1:1); VAZÃO DE $0,8 \text{ mL min}^{-1}$; TEMPERATURA DA COLUNA: $30 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 107
- FIGURA 42 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 UTILIZADO PARA ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE MAIOR RELEVÂNCIA (pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR) NA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ESTROGÊNIO EE2 (CONCENTRAÇÃO DE EE2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; VOLUME: $0,2 \text{ L}$; RESPOSTA: % DE DEGRADAÇÃO EM 2 MINUTOS DE TRATAMENTO)..... 110
- FIGURA 43 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. E2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, VOLUME: $0,2 \text{ L}$, pH: 6, $\text{TiO}_2\text{-P25}$: 250 mg L^{-1} , CA: 50 mg L^{-1} , RADIAÇÃO: UV-A, CO-SOLVENTE: ACN, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: $\sim 0,1 \text{ \% (v/v)}$, LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)..... 114
- FIGURA 44 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. EE2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, VOLUME: $0,2 \text{ L}$, pH: 6, $\text{TiO}_2\text{-P25}$: 250 mg L^{-1} , CA: 50 mg

L⁻¹, RADIAÇÃO: UV-A, CO-SOLVENTE: ACN, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)..... 115

FIGURA 45 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE. E2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: *HPLC/DAD*), CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)..... 118

FIGURA 46 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. EE2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: *HPLC/DAD*, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)..... 119

FIGURA 47 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. EE2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)..... 121

FIGURA 48 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. E2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: METANOL, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE METANOL NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)..... 122

FIGURA 49 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. EE2: 1,0 mg L⁻¹, CO-

SOLVENTE: METANOL, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME:
0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE
FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE
METANOL NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA
DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)..... 123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 -	CLASSE DOS COMPOSTOS COMUMENTE UTILIZADOS E EXEMPLOS.....	31
TABELA 2 -	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE E2 E EE2.....	35
TABELA 3 -	CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE HORMÔNIOS E2 E EE2 EXCRETADA POR MULHERES.....	36
TABELA 4 -	CONDIÇÕES AVALIADAS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE (ESTROGÊNIOS: 1,0 mg L ⁻¹ ; VOLUME: 0,2 L; TEMPO DE REAÇÃO: 2 MINUTOS; RESPOSTA: DEGRADAÇÃO DE E2 E EE2).....	72
TABELA 5 -	FAIXAS DE TEMPERATURAS ($\Delta T/^{\circ}\text{C}$) DE CADA EVENTO, PERDAS DE MASSA (%) E RESÍDUOS (%) RELATIVOS ÀS AMOSTRAS CA, TiO ₂ /CA (1 ^a SÍNTESE) e TiO ₂ /CA (2 ^a SÍNTESE).....	78
TABELA 6 -	COMPOSIÇÃO (%) ESTIMADA DE ANATASE (A), BRUQUITA (B) E RUTILO (R) PRESENTE NOS MATERIAIS SINTETIZADOS: TiO ₂ , TiO ₂ /CA-11,4, TiO ₂ /CA-18,0 E NA AMOSTRA COMERCIAL: TiO ₂ -P25, A PARTIR DA ANÁLISE POR XRD. OS PLANOS CRISTALOGRAFÍCOS DOS PICOS DE INTERESSE ESTÃO INDICADOS ENTRE PARÊNTESES.....	81
TABELA 7 -	TAMANHO ESTIMADO DO CRISTALITO (d, nm) DA FASE CRISTALINA ANATASE REFERENTE AOS MATERIAIS SINTETIZADOS E À AMOSTRA COMERCIAL, A PARTIR DA ANÁLISE POR XRD. O PLANO CRISTALOGRAFÍCO DO PICO DE INTERESSE ESTÁ INDICADO ENTRE PARÊNTESES.....	82
TABELA 8 -	TAMANHO ESTIMADO DO CRISTALITO (d, nm) DA FASE	

	CRISTALINA RUTILO RELATIVO ÀS AMOSTRAS PIROLISADAS A 900 °C, EM ATMOSFERA INERTE, A PARTIR DA ANÁLISE POR XRD. OS PLANOS CRISTALINOS DOS PICOS DE MAIOR INTENSIDADE ESTÃO INDICADOS ENTRE PARÊNTESES.....	84
TABELA 9 -	DADOS DO GRAU DE DESORDEM (I_D/I_G) DO MATERIAL CARBONÁCEO PRESENTE NAS AMOSTRAS CA, TiO ₂ /CA-11,4 E TiO ₂ /CA-18,0.....	86
TABELA 10 -	BANDAS CARACTERÍSTICAS (cm ⁻¹) DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS E DA AMOSTRA COMERCIAL DE TiO ₂ -P25 OBTIDAS POR INFRAVERMELHO. ONDE: ν = DEFORMAÇÃO AXIAL; δ = DEFORMAÇÃO ANGULAR.....	88
TABELA 11 -	PLANEJAMENTO FATORIAL 2 ² , COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA, EMPREGADO PARA AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS EFEITOS DE pH E CONCENTRAÇÃO DE TiO ₂ -P25 (mg L ⁻¹) NA REMOÇÃO DE E2 E EE2. (ESTROGÊNIOS: 1,0 mg L ⁻¹ ; 0,2 L; UV-A; RESPOSTA: % DE DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM 2 MINUTOS DE TRATAMENTO).....	108
TABELA 12 -	EFEITO DO CO-SOLVENTE (0,1 %, v/v) NA REMOÇÃO (%) DE E2 E EE2 (1,0 mg L ⁻¹) EM MEIO AQUOSO, pH 6, POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA, ASSISTIDA POR RADIAÇÃO UV-A, EM FUNÇÃO DO TIPO DE CATALISADOR (250 mg L ⁻¹).....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D	- Tridimensional
A	- Anatase
A	- Absorbância da amostra
A _A	- Área integrada do pico de anatase
A _B	- Área integrada do pico de bruquita
ACN	- Acetonitrila
AOP	- Processos avançados de oxidação (<i>Advanced oxidation processes</i>)
A _R	- Área integrada do pico de rutilo
B	- Bruquita
BC	- Banda de condução
BV	- Banda de valência
C/C ₀	- Concentração final por concentração inicial
CA	- Carvão ativado
CAG	- Carvão ativado granular
CAP	- Carvão ativado em pó
COT	- Carbono orgânico total
CEC	- Comissão das Comunidades Europeias (<i>Commission of the European communities</i>)
Cu K α	- Feixe de radiação monocromática
CVD	- Deposição química de vapor (<i>Chemical vapour deposition</i>)
d	- Tamanho do cristalito
DAD	- Detector de arranjo de diodos (<i>Diode array detector</i>)
DE	- Desreguladores endócrinos
DRIFTS	- Espectroscopia de reflectância difusa com transformada de Fourier (<i>Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy</i>)
DSC	- Calorimetria de varredura diferencial (<i>Differential scanning calorimetry</i>)
DTG	- Termogravimetria derivativa (<i>Derivative thermogravimetry</i>)
E	- Energia do fóton
E2	- 17 β -Estradiol
EDS	- Espectroscopia de energia dispersiva (<i>Energy dispersive</i>

	<i>spectroscopy</i>)
EE2	- 17 α -Ethinilestradiol
ELISA	- Ensaio quantitativo imunoenzimático (<i>Enzyme-linked immunosorbent assays</i>)
EPD	- <i>Deposição eletroforética (Electrophoretic deposition)</i>
FCA	- Fibras de carvão ativado
FH	- Fotocatálise heterogênea
HPLC	- Cromatografia em fase líquida de alta eficiência (<i>High performance liquid chromatography</i>)
IBGE	- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
I _D	- Intensidade Raman da banda D
IF	- Intensidade de fluorescência molecular
I _G	- Intensidade Raman da banda G
IV	- Infravermelho
k _A	- Coeficiente = 0,886
K _{OW}	- Coeficiente de partição octanol-água
LASER	- Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação (<i>Light amplification by stimulated emission of radiation</i>)
LED	- Diodo emissor de luz (<i>Light emission diode</i>)
MM	- Massa molar
PA	- Padrão analítico
pH _{cz}	- Ponto de carga zero
pKa	- Logaritmo da constante de dissociação ácida
PNSB	- Pesquisa Nacional de Saneamento Básico
PVD	- <i>Deposição física de vapor (Physical vapour deposition)</i>
R	- Rutilo
s	- Estimativa do desvio padrão
R ²	- Coeficiente de correlação
SEM	- Microscopia eletrônica de varredura (<i>Scanning electron microscopy</i>)
t	- Coeficiente de Student
TGA	- Análise termogravimétrica (<i>Thermogravimetric analysis</i>)
u.a.	- Unidades arbitrárias
UV	- Ultravioleta
UV-A	- Ultravioleta-A

UV-C	- Ultravioleta-C
UV-VIS	- Ultravioleta-Visível
v/v	- Proporção volume por volume
W_A	- Composição de anatase
W_B	- Composição de bruquita
W_R	- Composição de rutilo
<i>XRD</i>	- <i>Difração de raios X (X ray diffraction)</i>
$\lambda_{em(máx)}$	- Comprimento de onda de emissão de intensidade máxima
$\lambda_{ex(máx)}$	- Comprimento de onda de excitação de intensidade máxima
$\lambda_{máx}$	- Comprimento de onda de máxima emissão

LISTA DE SÍMBOLOS

δ	- Deformação angular
ν	- Frequência eletromagnética
ν	- Deformação axial
$\bar{\nu}$	- Número de onda
R_{∞}	- Coeficiente de reflexão
\sim	- Aproximadamente
E_0	- Potencial de oxidação
h	- Constante de Planck
$h\nu$	- Energia incidida
h^+	- Lacuna = Vacância
\pm	- Mais ou menos
e^-	- Elétron
e^-/h^+	- Par elétron-lacuna = Par elétron-vacância
n	- Número de componentes
β	- Largura do pico de maior intensidade a meia altura
ΔE	- Energia de <i>band-gap</i>
ΔT	- Variação de temperatura
Θ	- Ângulo de difração de Bragg
λ ou λ	- Comprimento de onda em nm
ρ	- Densidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 POLUENTES EMERGENTES	30
2.1.1 Hormônios sexuais 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol	34
2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO	37
2.3 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO	38
2.3.1 Fotocatálise heterogênea	39
2.3.2 Dióxido de titânio	42
2.3.3 Variáveis de relevância	46
2.3.4 Nanocompósitos a base de materiais carbonáceos e dióxido de titânio	48
2.3.4.1 Síntese de nanocompósitos	49
2.3.5 Carvão ativado	51
2.4 CONTROLE ANALÍTICO DE ESTROGÊNIOS	55
2.4.1 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência	55
2.4.2 Espectroscopia de fluorescência molecular	56
2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS	57
2.5.1 Análise termogravimétrica	57
2.5.2 Difractometria de raios X	58
2.5.3 Espectroscopia vibracional Raman	59
2.5.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier	59
2.5.5 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível	60
2.5.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva	60
2.6 JUSTIFICATIVA	61
3 OBJETIVOS	62
3.1 OBJETIVO GERAL	62
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	62
4 MATERIAL E MÉTODOS	63
4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO	63
4.2 REAGENTES E INSUMOS	64

4.3 SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS.....	64
4.3.1 Pirólise dos nanomateriais.....	66
4.3.2 Caracterização dos nanomateriais.....	66
4.3.2.1 Análise termogravimétrica.....	66
4.3.2.2 Difratometria de raios X.....	66
4.3.2.3 Espectroscopia vibracional Raman.....	68
4.3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier.....	68
4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	68
4.3.2.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.....	69
4.4 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA.....	69
4.5 CONTROLE ANALÍTICO.....	72
4.5.1 Espectroscopia de fluorescência molecular.....	72
4.5.2 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência.....	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS.....	74
5.1.1 Análise termogravimétrica.....	76
5.1.2 Difratometria de raios X.....	79
5.1.3 Espectroscopia vibracional Raman.....	84
5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier.....	86
5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	88
5.1.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.....	101
5.1.7 Comentários sobre a caracterização dos materiais.....	102
5.2 FERRAMENTAS PARA CONTROLE ANALÍTICO DOS PROCESSOS.....	103
5.2.1 Determinação de estrogênios por espectroscopia de fluorescência molecular.....	103
5.2.2 Determinação cromatográfica de estrogênios por <i>HPLC-DAD</i>	105
5.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO.....	107
5.3.1 Estudos preliminares.....	108
5.3.2 Potencial de degradação de misturas mecânicas entre TiO ₂ -P25 (Degussa) e carvão ativado.....	111
5.3.3 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO ₂ e CA.....	116

5.3.4 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO_2 CA e pirolisados a 900 °C.....	120
5.3.5 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO_2 e CA empregando-se metanol como co-solvente.....	121
6 CONCLUSÕES.....	125
REFERÊNCIAS.....	126

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o crescimento populacional exacerbado e a urbanização mal planejada têm causado inúmeras consequências adversas ao meio ambiente, principalmente em razão do consumo de grande volume de água e da consequente geração de resíduos líquidos de composição complexa e variada.

A análise de dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, PNSB, publicada em 2008, mostra que no Brasil, aproximadamente 55,2 % dos municípios possuem coleta de esgoto, sendo que, da parcela coletada, apenas 68,8 % recebe algum tipo de tratamento. Dessa maneira, o esgoto pode ser lançado no ambiente sem nenhum tipo de tratamento, o que representa um potencial poluente de grande magnitude, especialmente para o meio hídrico (IBGE, 2013).

Além da poluição associada à presença de matéria orgânica e de agentes patogênicos, micropoluentes veiculados pelo esgoto tem recebido grande atenção nos últimos anos, principalmente em função da sua presença ocasionar diversos efeitos crônicos, mesmo quando em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} . Dentro deste contexto, destaque tem sido dado à presença de estrogênios, os quais, em razão da sua contínua presença em esgoto doméstico e da sua parcial remoção nos sistemas de tratamento, contaminam águas naturais e de abastecimento.

Em razão da baixa eficiência de remoção apresentada pelos sistemas de tratamento de água e esgoto, tecnologias auxiliares, capazes de eliminar poluentes específicos presentes em matrizes de relevância ambiental, são absolutamente necessárias. Dentro deste contexto, especial destaque deve ser dado aos processos avançados de oxidação (do inglês, *Advanced Oxidation Processes – AOP*), os quais têm apresentado elevada eficiência de degradação frente a inúmeros poluentes considerados recalcitrantes.

Em geral, processos fundamentados em fotocatalise heterogênea têm permitido eficiente degradação de micropoluentes, principalmente utilizando TiO_2 como fotocatalisador. Entretanto, alguns inconvenientes de ordem prática têm dificultado a implementação de sistemas de tratamento em grande escala, o que faz com que adaptações e complementos sejam propostos com frequência.

Nos últimos anos, o uso de fotocatalisadores associados a materiais carbonáceos tem sido intensamente investigado, principalmente em função da presença de formas de carbono (ex. carvão ativado, grafeno, nanotubos de carbono) favorecer o processo de degradação e ainda facilitar a separação do fotocatalisador após finalização do processo.

Dessa maneira, o principal objetivo do trabalho consiste em sintetizar e estudar a capacidade de degradação de nanocompósitos a base de TiO_2 e carvão ativado frente à estrogênios em solução aquosa, por processos de fotocatalise heterogênea.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, a população do Brasil se situa na casa dos 203,8 milhões, conforme Estimativa de Projeção da População e Unidades da Federação, realizada pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE (2015). Logo, a saúde e a qualidade de vida deste contingente populacional estão intimamente ligadas às condições de saneamento. No país, o primeiro levantamento nacional sobre o saneamento básico foi realizado em 1974 e, desde então, a pesquisa tem tratado de temas relativos às condições de abastecimento de água, manejo de resíduos sólidos, manejo de águas pluviais e esgotamento sanitário, visando avaliar a oferta dos serviços prestados (IBGE, 2013).

O levantamento referente ao ano 2000 indicou que somente 52,2 % dos municípios possuíam rede coletora de esgoto. Porém, em 2008 houve apenas uma leve melhora neste cenário, com 55,2 % dos municípios brasileiros atendidos pelo serviço. Isso significa que desde essa última pesquisa, cerca de 34,8 milhões de pessoas não tinham acesso à rede coletora. Adicionalmente, também havia uma grande heterogeneidade na porcentagem de municípios atendidos. Enquanto o estado de São Paulo detinha 99,8 % de municípios com rede coletora de esgoto, o Piauí dispunha somente de 4,5 % (IBGE, 2013).

Não obstante, para o alcance das condições sanitárias adequadas, é necessário o tratamento do esgoto sanitário, o que no Brasil corresponde a apenas 68,8 % da parcela coletada, segundo o IBGE (2013). Em geral, as plantas de tratamento de águas residuárias são designadas para controle de materiais particulados, matéria orgânica, nutrientes e patógenos (LUO *et al.*, 2014), sendo eficientes para tal finalidade. Todavia, os processos convencionais não são adequados para remoção de micropoluentes (compostos presentes no ambiente em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ - ng L^{-1}), os quais, mesmo em baixas concentrações, são capazes de promover toxicidade significativa a organismos aquáticos (BILA e DEZOTTI, 2007; NAGY *et al.*, 2014).

Embora alguns países, como o Canadá, tenham adotado regulamentações para um pequeno número de compostos, no Brasil, ainda não existem padrões de lançamento para muitos dos micropoluentes (LUO *et al.*, 2014). Diante desse

cenário, faz-se necessária a pesquisa sobre a natureza desses poluentes emergentes bem como a de novos métodos de tratamento.

2.1 POLUENTES EMERGENTES

Poluentes emergentes são substâncias cuja presença e efeitos à saúde humana e meio ambiente ainda não são bem conhecidos e entendidos. O termo “emergente” refere-se não somente a compostos produzidos recentemente, mas também engloba as espécies utilizadas há muito tempo e que somente na atualidade foram constatados efeitos à biota, em decorrência dos conhecimentos adquiridos e desenvolvimento de novas tecnologias de análise (REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013; SANTANA, 2013).

Os estudos acerca do tema têm crescido exponencialmente nos últimos anos, todavia, ainda são recentes e, desta forma, muitos dos compostos ainda permanecem sem algum tipo de controle, norma ou legislação específica de lançamento no ambiente, em especial no meio hídrico (REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013; SANTANA, 2013).

Para melhor entendimento acerca de sua natureza e efeitos, os poluentes emergentes são categorizados em classes. Cabe ressaltar que há cerca de 28 milhões de substâncias químicas conhecidas e documentadas, no entanto, apenas 1 % apresenta regulamentação. Isso significa que o desenvolvimento de novas substâncias não acompanha o monitoramento dos efeitos adversos ao ambiente, particularmente, em longo prazo, isso sem contar os efeitos resultantes de interações entre estes compostos, ou seja, os efeitos sinérgicos, aditivos ou de inibição (REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013).

A (TABELA 1) apresenta alguns exemplos de compostos comumente utilizados, abrangendo substâncias compostas de grupamentos químicos diferentes e estruturas químicas diversas.

Muitos destes compostos são persistentes no ambiente, em decorrência de suas propriedades intrínsecas (físico-químicas, lipofilicidade e volatilidade, por exemplo) (REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL, 2013).

TABELA 1 - CLASSE DOS COMPOSTOS COMUMENTE UTILIZADOS E EXEMPLOS

CLASSE	EXEMPLOS
FÁRMACOS	Diclofenaco Ibuprofeno
HIGIENE PESSOAL	Triclosan Benzofenona
INTERFERENTES ENDÓCRINOS	17 α -Ethinilestradiol 17 β -Estradiol
DROGAS DE ABUSO	Anfetamina

FONTE: Adaptado de SILVA e COLLINS (2011)

Dentre as substâncias, há um grande interesse científico no grupo de espécies capazes de interferir no funcionamento normal do sistema endócrino humano e animal, os quais são chamados de desreguladores endócrinos (DE) segundo definição da Comissão das Comunidades Europeias (CEC)¹ *apud* Bila e Dezotti (2007):

“Um desregulador endócrino é uma substância ou um composto exógeno que altera uma ou várias funções do sistema endócrino e tem, consequentemente, efeitos adversos sobre a saúde num organismo intacto, sua descendência, ou (sub) populações”.

O sistema endócrino possui um papel essencial na manutenção da homeostase, reprodução, desenvolvimento e comportamento de organismos (vida selvagem e humana). No entanto, este equilíbrio pode ser afetado pela introdução ambiental de compostos químicos capazes de interferir no funcionamento normal desses sistemas.

Entre os DE conhecidos, a categoria dos estrogênios é vista como a maior contribuinte para a atividade estrogênica no meio ambiente, cuja fonte é, em sua maioria, atribuída às descargas de águas residuárias domésticas, efluentes hospitalares e atividades da pecuária (SEGNER, 2009; ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014).

Não obstante, os estrogênios não podem ser removidos com eficiência pelos sistemas convencionais de tratamento de esgoto, pois estes não foram projetados

¹CEC—Commission of the European Communities. Community strategy for endocrine disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Communication from the commission to the council and the European parliament, Brussels, 1999.

para eliminação de compostos específicos, implicando na sua igual introdução no ambiente aquático através da descarga do esgoto tratado, agindo como fonte pontual de poluição (LOPES *et al.*, 2008). Adicionalmente, o escoamento superficial de áreas agrícolas contribui como fonte não pontual de contaminação com estrogênios de corpos d'água (HAMID e ESKICIOGLU, 2012).

De maneira geral, as concentrações de estrogênios presentes em efluentes de estações de tratamento de esgoto tratado são muito similares ao seu afluente (50 ng L^{-1} - 100 ng L^{-1}), no entanto, valores mais elevados já foram relatados na Coreia (318 ng L^{-1}) (PEREIRA *et al.*, 2011).

Em águas superficiais, as concentrações de estrogênios são da mesma ordem que as encontradas em águas residuárias, embora alguns trabalhos apontem que países como a Itália estejam sujeitos a concentrações de 4381 ng L^{-1} do composto 17α -etinilestradiol (PEREIRA *et al.*, 2011).

Ainda que haja poucos estudos que citam a presença de estrogênios em águas subterrâneas, é reportada sua presença da ordem de ng L^{-1} , concentração suficiente para causar efeitos deletérios em organismos aquáticos (PEREIRA *et al.*, 2011), mesmo que, neste tipo de compartimento, os micropoluentes sejam submetidos a vários graus de atenuação, como por exemplo, por diluição na água de superfície, sorção em sólidos suspensos e sedimentos, fotólise direta ou indireta e degradação aeróbica (LUO *et al.*, 2014).

No ambiente, os poluentes orgânicos podem levar de poucas horas a meses para degradarem, dependendo das condições ambientais em que estão expostos (CHOWDHURY, CHARPENTIER e RAY, 2011). Os hormônios estrogênicos, por exemplo, são menos susceptíveis a volatilização (nas condições normais de temperatura e pressão), comparativamente aos hidrocarbonetos clorados (HAMID e ESKICIOGLU, 2012). Dessa maneira, a persistência desses compostos e sua introdução contínua nas plantas de tratamento dificultam ainda mais sua remoção (LUO *et al.*, 2014).

Embora o efeito da presença destas espécies na saúde humana ainda seja motivo de discussão, suspeitando-se da ocorrência de câncer, redução da fertilidade masculina (BILA e DEZOTTI, 2007) e ainda, aumento de anomalias no sistema reprodutivo (PEREIRA *et al.*, 2011), o seu efeito na biota aquática já é bem conhecido, sendo associado a diversas alterações fisiológicas (LOPES *et al.*, 2010), a partir da interferência no funcionamento normal do sistema endócrino de peixes,

por exemplo, ocasionando alteração na determinação sexual, influência no desenvolvimento de características sexuais secundárias e indução da maturidade sexual tardia, sob concentrações de cerca de 1 ng L^{-1} (VERBINNEN, NUNES e VIEIRA, 2010; ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014).

Neste contexto, muitos trabalhos de monitoramento de matrizes ambientais de relevância foram feitos na última década, em especial, tratando-se do meio líquido (BAREL-COHEN *et al.*, 2006). Em decorrência desses antecedentes, muitos organismos aquáticos, como os macroinvertebrados, têm sido empregados como bio-indicadores da qualidade ambiental (SCHIAVINI, CARDOSO e RODRIGUES, 2011), avaliando-se dentre outras coisas, a toxicidade associada às espécies.

Tompsett e colaboradores (2013) estudaram os efeitos da exposição de sapos (*Lithobates sylvaticus*) ao hormônio sintético 17α -etinilestradiol e concluíram que os anfíbios sofreram mudanças de sexo fenotípicas, atingindo a completa feminilização em concentrações do hormônio da ordem de $7,7 \mu\text{g L}^{-1}$.

Ferguson *et al.* (2013) estudaram os níveis de concentração de estrona, 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol e estriol presentes em um estuário da Austrália pelo teste *ELISA* (do inglês, *enzyme-linked immunosorbent assays*) e obtiveram valores da ordem de ng L^{-1} . Os autores sugeriram que, embora as concentrações médias encontradas possam ser consideradas baixas, ainda estão em intervalos passíveis de causar perturbações endócrinas nos organismos do meio aquático.

O monitoramento de quatorze rios em Portugal foi realizado por Rocha *et al.* (2013), os quais constataram a ocorrência de estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em concentrações de ng L^{-1} , além de bisfenol-A, igualmente um interferente endócrino utilizado para a produção de plásticos finos e transparentes.

Lopes e colaboradores (2010) estudaram a contaminação de águas de superfície (por 17β -estradiol e estrona) e relataram a presença dos estrógenos no manancial em níveis de contaminação passíveis de ocasionar alterações fisiológicas em organismos aquáticos.

No Brasil, uma avaliação da qualidade das águas destinadas ao público em uma cidade do país foi realizada por Sodré *et al.* (2007). O estudo evidenciou a contaminação das águas por 17β -estradiol, 17α -etinilestradiol e alguns fármacos, em concentrações que se mostraram maiores em períodos de menor pluviosidade.

Schiller *et al.* (2013) testaram dois compostos de referência (17α -etinilestradiol e flutamida) para avaliação de alterações em embriões de *zebrafish* e

concluíram que os padrões de resposta entre os desreguladores endócrinos foram claramente diferentes. Enquanto o primeiro afetou predominantemente o crescimento e regulação de genes, o segundo influenciou padrões neuroendócrinos.

Diante desses antecedentes é clara a preocupação acerca da presença de poluentes emergentes no meio líquido e efeitos adversos que podem acarretar aos organismos aquáticos.

2.1.1 Hormônios sexuais 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol

Hormônios naturais, tais como o 17β -estradiol (também conhecido como E2), são importantes na diferenciação sexual, desenvolvimento do feto (no pré e pós-nascimento) e desenvolvimento das características femininas. Em contrapartida, os estrogênios sintéticos, como o 17α -etinilestradiol (EE2), possuem aplicações clínicas, com destaque para a reposição hormonal, a contracepção (LOPES *et al.*, 2008; ROCHA *et al.*, 2013) o tratamento da osteoporose (ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014) e ainda, do câncer de mama e de próstata (GHISELLI e JARDIM, 2007).

As fórmulas estruturais de E2 e EE2 são representadas na (FIGURA 1) e suas respectivas propriedades físico-químicas exibidas na (TABELA 2).

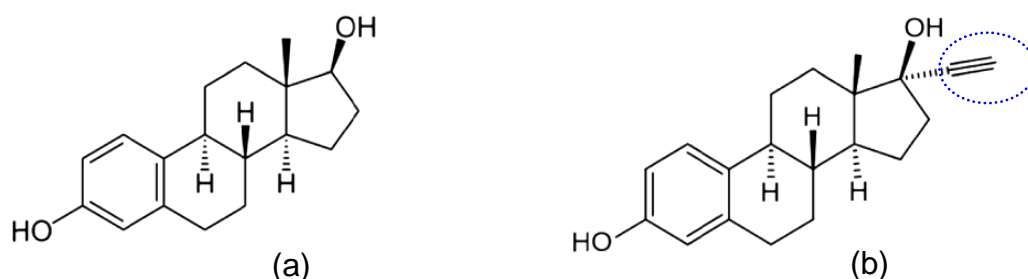


FIGURA 1 - ESTRUTURAS DOS ESTROGÊNIOS (a) 17β -ESTRADIOL, E2 E (b) (EE2) 17α -TINILESTRADIOL, EE2. A REGIÃO CIRCULADA EM (b) É REFERENTE AO GRUPO TINIL PRESENTE NA POSIÇÃO 17 DA ESTRUTURA DE EE2

FONTE: ARIS, SHAMSUDDIN E PRAVEENA (2014)

TABELA 2 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE E2 E EE2

COMPOSTO	FÓRMULA MOLECULAR	MASSA MOLAR (g mol ⁻¹)	SOLUBILIDADE EM ÁGUA (mg L ⁻¹ , 20 °C)	Log K _{OW}	pKa
E2	C ₁₈ H ₂₄ O ₂	272,4	13	3,94	10,4
EE2	C ₂₀ H ₂₄ O ₂	296,4	4,8	4,14	10,46-10,7

FONTE: Adaptado de HAMID e ESKICIOGLU (2012); ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA (2014)

A configuração tetracíclica dos estrogênios naturais é semelhante entre si, consistindo em um anel fenólico, dois anéis de ciclohexano e um ciclopentano (HAMID e ESKICIOGLU, 2012). Dessa maneira, o hormônio sintético EE2 é um derivado do natural E2 (ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014). Embora ambos os hormônios possuam estrutura química parecida, E2 é cerca de 2,7 vezes mais solúvel em água que seu derivado EE2 (TABELA 2). Nesse contexto, é esperado que o composto natural possua maior afinidade pela fase líquida (menor log K_{OW}), enquanto que seu análogo sintético, mais hidrofóbico, permaneça por maiores períodos sorvido no solo ou sedimento, reduzindo sua concentração no meio líquido (maior log K_{OW}).

Particularmente, muitos estudos mostram que E2 é mais facilmente degradado por micro-organismos, enquanto uma maior estabilidade e resistência são observadas em EE2. Esse perfil característico é atribuído ao grupo etinil, presente na posição 17 do composto sintético (ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014). Dessa forma, estima-se que o potencial estrogênico de EE2 seja de 11-27 vezes maior que o de E2, de acordo com testes feitos *in vitro* (SUN *et al.*, 2010).

Nesse contexto, para que os compostos de interesse degradem pela fotólise no meio aquoso, é necessário que fótons sejam absorvidos de uma fonte adequada de radiação (ROSENFELDT e LINDEN, 2004). Dessa forma, a natureza estrutural de uma substância está relacionada a essa capacidade de absorção de fótons.

De acordo com a literatura, a região de 190 nm-300 nm diz respeito a bandas C—C dupla e triplamente conjugadas dos estrogênios, sendo a absorção em 288 nm associada ao anel fenólico. Nesse cenário, os espectros de ultravioleta típicos de E2 e EE2 apresentam picos característicos em 204 nm e 280 nm (LIU e LIU, 2004; BILA *et al.*, 2007), que podem ser melhor identificados empregando-se

um solvente adequado, como o metanol (BILA *et al.*, 2007; MANIERO, BILA e DEZOTTI, 2008).

Conhecidamente, os organismos excretam referidos estrogênios, principalmente através da urina e, secundariamente, das fezes. Em princípio, estes compostos podem ser eliminados em uma forma inativa. Contudo, é comum o seu retorno às condições naturais durante a sua permanência no ambiente ou durante o tratamento por processos de natureza biológica (SODRÉ *et al.*, 2007).

Em termos de quantidade eliminada de estrogênios por humanos, os valores são bastante variáveis. A (TABELA 3) apresenta de forma geral, a concentração média de E2 e EE2 excretada por mulheres, em diferentes períodos (JOHNSON, BELFROID e DI CORCIA, 2000; BILA e DEZOTTI, 2007).

Indivíduos do sexo masculino também excretam hormônios tais como o 17 β -estradiol e estrona, em concentrações médias, *per capita*, de 1,6 $\mu\text{g dia}^{-1}$ e 3,9 $\mu\text{g dia}^{-1}$, respectivamente (BILA e DEZOTTI, 2007).

TABELA 3 - CONCENTRAÇÃO MÉDIA DE HORMÔNIOS E2 E EE2 EXCRETADA POR MULHERES

Hormônio	Média ($\mu\text{g dia}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g dia}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g dia}^{-1}$)	Média ($\mu\text{g dia}^{-1}$)
	Menstruação	Gravidez	Menopausa	Diariamente
E2	3,5	259	2,3	1,6
EE2	-	-	-	35

FONTE: Adaptado de JOHNSON, BELFROID e DI CORCIA (2000); BILA e DEZOTTI (2007)

Adicionalmente, muitos estudos atribuem ao processo de criação animal uma grande parte da descarga de estrogênios no ambiente. Na pecuária, EE2 é largamente empregado com o intuito de melhorar a produtividade, promovendo o crescimento, em função de prevenir e tratar desordens reprodutivas. Por outro lado, na aquicultura também é empregada para desenvolvimento de populações do mesmo sexo, a fim de se otimizar o crescimento (ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014).

Os humanos estão expostos aos desreguladores endócrinos por outras vias diferentes de contaminação: indireta e direta. A maneira indireta ocorre através de

ingestão de água, ar ou a inda alimentos contaminados (peixe, ovos, derivados do leite) e contato com o solo. A forma direta de contaminação abrange o contato no local de trabalho ou mesmo em casa (BILA e DEZOTTI, 2007; MANDA, WORRELL e PATEL, 2014), o que torna mais preocupante a questão da eliminação destes poluentes dos compartimentos ambientais.

Em decorrência de todos esses antecedentes, o prévio conhecimento da natureza do composto a ser removido se constitui de um fator de grande importância na escolha do método de tratamento.

2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO

Os processos convencionais de tratamento de água e esgoto incluem etapas físicas, biológicas e químicas com o principal objetivo de remover matéria orgânica e organismos patogênicos.

Uma sequência de tratamento típico de esgoto se dá pela retirada de materiais mais grosseiros (gradeamento grosso e fino), seguida de decantação em caixa de areia. Posteriormente há o tratamento biológico, o emprego da clarificação, realizada por meio da adição de agentes químicos que promovem a mudança de estado físico (coagulação e floculação) de sólidos dissolvidos ou em suspensão, facilitando a retirada dos mesmos. Por sua vez é feita a desinfecção, a qual permite a remoção ou inativação de micro-organismos potencialmente patogênicos. Finalmente, a correção de pH é realizada quando necessário (CONAMA 357, 2005).

Em razão da já comentada baixa eficiência de remoção apresentada pelos processos convencionais de tratamento de água e esgoto (BILA e DEZOTTI, 2007; LOPES *et al.*, 2008; LEITE, AFONSO e AQUINO, 2010), novas tecnologias de tratamento têm sido propostas para a remoção de estrógenos de matrizes aquosas, destacando-se alternativas físicas, biológicas e químicas (SILVA, OTERO e ESTEVES, 2012).

Processos físicos fundamentados em adsorção (carvão ativado) e filtração (osmose-reversa, ultrafiltração e nanofiltração) podem ser eficientes na remoção das espécies de interesse durante os processos de tratamento de água potável, porém, possuem o inconveniente de apenas transferir os contaminantes de fase, o que

implica na necessidade de processos adicionais de tratamento ou disposição das fases contaminadas, aumentando os custos de pós-tratamento (PEREIRA *et al.*, 2011).

Métodos biológicos de tratamento são muito utilizados porque permitem tratar grandes volumes de efluentes, com baixo custo de operação (SOARES, 1998). Entretanto, alguns compostos presentes podem ser de difícil degradação neste tipo de sistema, sendo até mesmo tóxicos à biota.

Os processos químicos (cloração, ozonização), por outro lado, podem ser considerados destrutivos, na medida em que permitem a oxidação dos substratos de interesse. No entanto, na maioria das vezes a mineralização se mostra incompleta (MELO *et al.*, 2009), o que pode levar à formação de resíduos de maior toxicidade do que a apresentada pelos compostos de partida.

Estes tipos de limitações encorajam esforços para o estudo de novas alternativas aplicadas à eliminação e/ou mineralização de compostos indesejáveis presentes nas águas de tratamento, com destaque para os processos avançados de oxidação (AOP) os quais são baseados em reações de oxidação-redução, que, segundo a literatura, apresentam satisfatória eficiência de remoção.

2.3 PROCESSOS AVANÇADOS DE OXIDAÇÃO

Recentemente, muitos trabalhos da literatura têm reportado a aplicação das tecnologias de processos avançados de oxidação, em decorrência de sua habilidade na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos do ar, água e esgoto (MEHRJOUËI, MÜLLER e MÖLLER, 2014).

Os AOP são baseados em reações de oxidação-redução e seu principal mecanismo de ação se fundamenta na geração de agentes muito reativos, capazes de remover os substratos de interesse. As espécies químicas mais comumente aplicadas nesses processos são o oxigênio, peróxido de hidrogênio, ozônio, cloro e persulfato.

As espécies de oxigênio, como os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), possuem reatividade superior (potencial de oxidação $E_0 = 2,8 \text{ V}$, em água, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) à dos oxidantes convencionais e, deste modo, são capazes de reagir com diferentes

classes de compostos, promovendo a sua mineralização (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; STASINAKIS, 2008; MELO *et al.*, 2009). Em função desta peculiaridade, o potencial de aplicação dos *AOP* tem sido muito estudado, principalmente como complemento no tratamento de águas residuárias e desinfecção de água.

Dentre as principais vantagens dos *AOP*, destacam-se o grande potencial de mineralização de compostos refratários, transformação de compostos de difícil degradação em biodegradáveis, possibilidade de serem utilizados conjuntamente com outros processos de tratamento (pré ou pós) e detenção de elevada taxa de reação (BUTH, 2009).

Uma vez que o radical hidroxila pode ser gerado por meio de vários processos disponíveis, homogêneos e heterogêneos, irradiados ou não (LEÃO e SANTOS, 2011), os *AOP* representam uma alternativa de tratamento versátil, em alguns casos de simplicidade operacional e baixo custo (VIANNA, TÔRRES e AZEVEDO, 2008; MELO *et al.*, 2009).

Nesse contexto, é possível fazer combinações entre agentes oxidantes, catalisadores e fontes de luz, visando a oxidação de muitos tipos de poluentes-alvo (MEHRJOUEI, MÜLLER e MÖLLER, 2014). Os sistemas heterogêneos, por exemplo, empregam catalisadores na forma sólida, desta maneira exibem mais de uma fase no meio reacional (BUTH, 2009). Um exemplo deste tipo de processo é a fotocatalise heterogênea (FH), objeto de estudo do presente trabalho.

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve uma complexa sequência de reações redox, viabilizadas pela ativação da superfície de um semicondutor (TiO_2 , por exemplo) imobilizado ou disperso na fase líquida de um reator e, usualmente irradiado ($h\nu$) por luz ultravioleta (UV) direta ou indiretamente (NOGUEIRA e JARDIM, 1998; GOGATE e PANDIT, 2004), conforme ilustrado na (FIGURA 2).

Nesse processo, uma energia incidida ($h\nu$) igual ou superior a energia de *band-gap* (ΔE) do catalisador, leva a transição de um elétron (e^-) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), com a concomitante formação de

uma vacância (h^+ , lacuna) na BV (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Neste caso, a entidade e^-/h^+ é conhecida como par elétron-lacuna (EQUAÇÃO 1).

O potencial positivo das lacunas gera radicais $\bullet OH$ a partir de moléculas de água (ou íon hidroxila, ^-OH) previamente adsorvidas na superfície do semiconductor (EQUAÇÃO 2). Adicionalmente, os elétrons na banda de condução, livres ou presos na superfície, reduzem o O_2 adsorvido para formar ânion radical superóxido ($O_2^{\bullet-}$), o que diminui a probabilidade de recombinação do par elétron-lacuna (EQUAÇÃO 3) (AHMED *et al.*, 2011; BAGAL e GOGATE, 2014). Sendo assim, é importante manter uma espécie aceptora de e^- , a fim de evitar a recombinação e^-/h^+ .

Outra rota de geração de $\bullet OH$ é pela desprotonação de $O_2^{\bullet-}$ levando a formação de H_2O_2 (EQUAÇÃO 4), que pode ser reduzido a $\bullet OH$ (EQUAÇÃO 5) (ZHAO *et al.*, 2014).

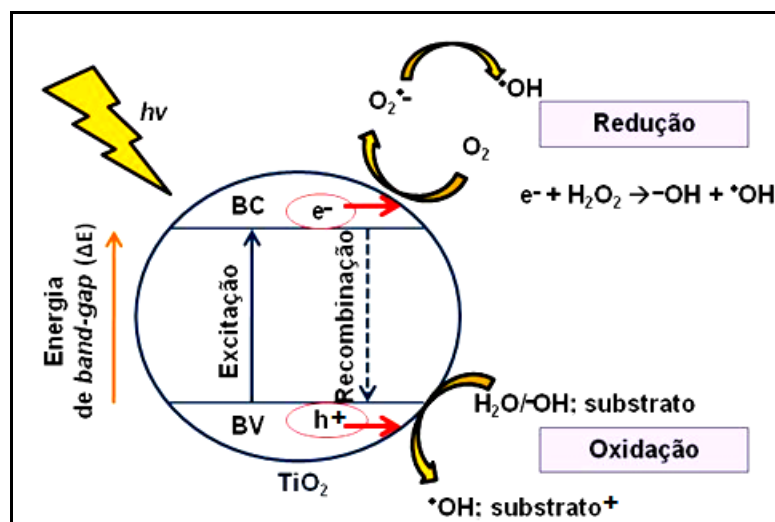
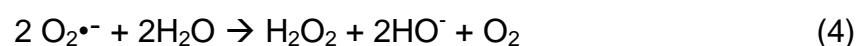
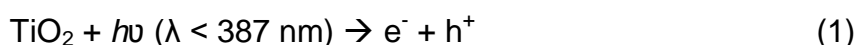


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ATIVAÇÃO DE UM SEMICONDUTOR POR ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO

FONTE: Adaptado de AHMED e COLABORADORES (2011)



Dependendo da natureza dos compostos de interesse as reações de oxidação podem ser mediadas pelo radical hidroxila (EQUAÇÃO 6) ou diretamente pela lacuna fotoquimicamente gerada (EQUAÇÃO 7). Em geral, ambas as vias permitem a degradação do substrato alvo, com formação de sub-produtos que podem ser degradados em sequência até completa mineralização.



No processo de fotocatalise, a manutenção do catalisador eletricamente neutro se deve a ocorrência simultânea do efeito da oxidação e redução, promovida pela ação da lacuna e dos elétrons fotogerados, respectivamente (ÂNGELO *et al.*, 2013). Adicionalmente, a eficiência fotocatalítica é condicionada a uma competição entre a recombinação elétron-lacuna e os processos de reação do elétron com as espécies químicas da superfície do catalisador (AHMED *et al.*, 2011).

A fotocatalise heterogênea tem sido estudada em função de seu potencial de degradação frente a diversos compostos de interesse, a partir do emprego de diferentes fontes de radiação e catalisadores. Em geral, a literatura reporta bons resultados.

Rizzo *et al.* (2009) estudaram a cinética de degradação e mineralização do fármaco diclofenaco por fotocatalise heterogênea empregando TiO_2 como catalisador. A mensuração dos resultados foi feita em termos de absorbância no ultravioleta (UV) e carbono orgânico total (COT), abrangendo uma ampla faixa de concentração do fármaco (5-80 mg L⁻¹) e do semicondutor (0,2–1,6 g L⁻¹). Os resultados obtidos se mostraram eficazes para degradação e mineralização do analito. De acordo com os autores, o processo pode ser considerado promissor para o emprego em sistemas de pós-tratamento (polimento).

Han e colaboradores (2012) compararam a degradação fotocatalítica da estrona em solução aquosa, utilizando ZnO , TiO_2 e radiação UV-A (artificial e solar). Os resultados indicaram uma maior eficiência do ZnO (0,01 g L⁻¹) na remoção de concentrações de estrona (600 µg L⁻¹), com degradações de 95 % em 40 minutos de reação.

A fotodegradação de 17 β -estradiol em solução aquosa foi investigada por Chowdhury, Charpentier e Ray (2011). Nesse trabalho, a irradiação da amostra foi feita por luz solar simulada, na presença de constituintes e condições naturais como NO₃⁻, Fe³⁺, HCO₃⁻, ácido húmico e turbidez característica. A taxa de mineralização foi monitorada por carbono orgânico total. Os autores concluíram que na presença de NO₃⁻, Fe³⁺ e ácidos húmicos houve um aumento na taxa de degradação, no entanto, na presença dos demais constituintes, se observou uma redução na degradação do analito de interesse, revelando o quão complexo é a obtenção de bons resultados com amostras parecidas com as de ambientes naturais.

Embora a eficiente degradação de estrogênios por fotocatalise heterogênea tenha sido demonstrada (COLEMAN *et al.*, 2004; KARPOVA, PREIS e KALLAS, 2007), existem inconvenientes de ordem prática que dificultam a implementação de processos fotocatalíticos orientados ao tratamento de grandes volumes de resíduo, o que inclui a dificuldade de remoção dos fotocalisadores após o final da reação, usualmente de tamanho nanométrico e a ocorrência da recombinação do par elétron-lacuna, capaz de diminuir a eficiência quântica do processo. Embora alguns trabalhos utilizem processos assistidos por luz solar, a pequena fração de radiação ultravioleta (cerca de 3 a 5 %) dificulta a utilização desta energia sustentável, praticamente obrigando ao uso de fontes artificiais de radiação ($\lambda < 387$ nm), o que representa mais um obstáculo na implementação de processos em grande escala (Li *et al.*, 2013),

Todavia, os processos fotocatalíticos assistidos apresentam maior eficiência de degradação de compostos que os métodos tradicionais de tratamento, exibindo grande potencial para sua implantação desde que sejam feitas adaptações e complementos dos sistemas já existentes, para tornar o processo viável economicamente.

Nesse cenário, a literatura reporta muitos estudos de degradação de estrogênios por meio de processos avançados de oxidação, contudo, ainda são poucos os estudos a cerca do emprego de nanocompósitos a base de TiO₂ e carvão ativado.

2.3.2 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio (TiO_2) é um óxido atóxico, primeiramente isolado em 1791 por Willian Gregor e produzido em maior escala somente a partir do século 20 (ÂNGELO *et al.*, 2013). Sua conhecida fotoatividade foi primeiramente noticiada em meados de 1929 (LAN, LU e REN, 2013) e desde então se constitui do fotocatalisador mais usado na mineralização de compostos de diversas naturezas (KAVITHA e DEVI, 2014).

O TiO_2 é um material semiconductor cuja condutividade elétrica se situa de maneira intermediária aos isolantes e metais, além de apresentar mecanismo de condução diferenciado em relação a estes últimos (ZARBIN, 2007). O óxido existe em três formas cristalinas: anatase (A), rutilo (R) e bruquita (B), sendo esta última de difícil obtenção em laboratório (ÂNGELO *et al.*, 2013) e portanto não muito utilizada. A configuração de cada fase é representada na (FIGURA 3).

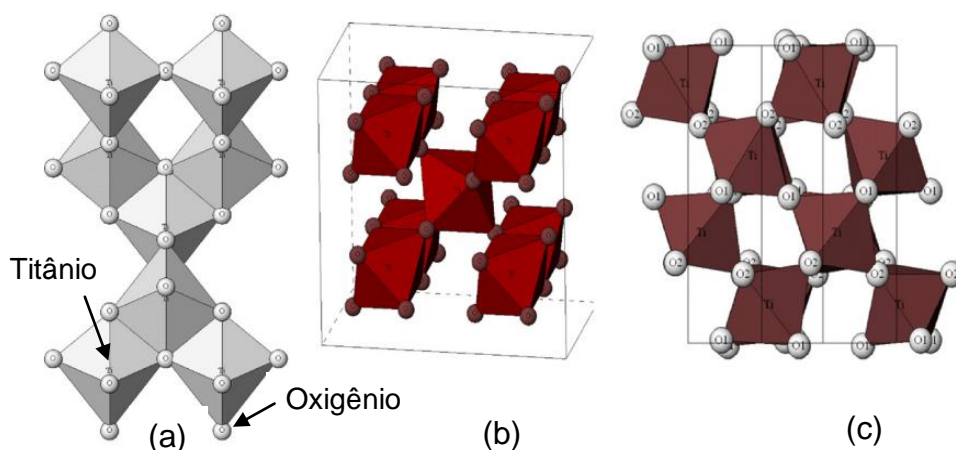


FIGURA 3 - ESTRUTURAS DO DIÓXIDO DE TITÂNIO NAS FORMAS CRISTALINAS ANATASE (a), RUTILO (b) E BRUQUITA (c)

FONTE: Adaptado de PELAEZ e COLABORADORES (2012)

Termodinamicamente, a fase polimórfica mais estável é a rutilo, embora a anatase seja a mais empregada em fotocatalise, em decorrência do fácil preparo e alta atividade fotocatalítica (ÂNGELO *et al.*, 2013). Adicionalmente, a fase anatase pode ser obtida em temperaturas abaixo de 600 °C, o que favorece a formação de partículas com grande área superficial (BUTH, 2009).

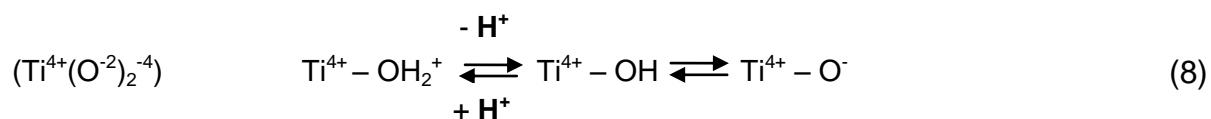
O tipo anatase apresenta energia de *band-gap* igual a 3,2 eV, enquanto que para a fase rutilo este parâmetro corresponde a 3,0 eV. Assim, a fase anatase

absorve somente radiação ultravioleta (limiar de 380-385 nm), enquanto que a fase rutilo absorve, além da região UV, comprimentos de onda próximos a região do visível (limiar 410 nm). Dessa forma, se esperaria que a fase rutilo fosse a mais adequada para uso em fotocatalise, todavia, a grande diferença de energia relativa à estrutura de ambas é um fator determinante para o maior emprego de anatase em detrimento do tipo rutilo. Essa constatação pode ser explicada pela posição da banda de condução da anatase que é mais negativa e, portanto, mais redutora que o tipo rutilo. Dessa forma apresenta maior atividade fotocatalítica em comparação a fase cristalina rutilo (LIU, CUI e ZHANG, 2005; ŠTENGL *et al.*, 2007; FERNANDES *et al.*, 2009). Outra explicação seria a baixa capacidade de adsorção de oxigênio na superfície das configurações bruquita e rutilo (BUTH, 2009).

Outros trabalhos reportaram que uma melhor atividade fotocatalítica é alcançada pelo uso de TiO_2 como fase cristalina principal somada a presença de pequenas frações de bruquita ou rutilo. O efeito alcançado ocorre devido a três motivos: à transferência de elétron e lacuna entre as duas fases; aos portadores de carga com tempos de vida mais prolongados no tipo anatase; ao íntimo contato entre anatase e rutilo, capaz de originar a atividade fotocatalítica observada (LI e GRAY, 2007; TIAN *et al.*, 2009).

O TiO_2 (P25 da Degussa), por exemplo, é um produto comercial muito utilizado como padrão de referência em estudos de degradação de compostos, em razão de sua alta atividade fotocatalítica. Este fotocatalisador é constituído de fases cristalinas anatase e rutilo, na proporção 4:1, apresentando tamanho de partícula da ordem de 50 nm e área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (LI e GRAY, 2007). Quando este catalisador é irradiado por uma fonte de luz adequada, a absorção de fótons pela fase de menor *band-gap* (rutilo, 3,0 eV) promove a geração de pares elétron-lacuna. O elétron então presente na BC é transferido para a fase anatase (3,2 eV), diminuindo a recombinação de cargas e aumentando a atividade fotocatalítica.

O TiO_2 -P25 apresenta seu ponto de carga zero ou ponto isoelétrico (pH_{cz}) de aproximadamente 6,3, o que significa que quando o pH da solução fica abaixo deste valor, sua superfície fica positivamente carregada. De maneira inversa, quando o pH fica acima deste valor, sua superfície fica negativamente carregada, conforme pode ser observado no equilíbrio ácido-base representado na (EQUAÇÃO 8) (HOUGH, 2006).



Em função do estado químico das espécies no meio aquoso também ser afetado pelo pH, sendo intimamente relacionado com o cologaritmo da constante de dissociação ácida (pKa), a interação entre os substratos e a superfície do fotocatalisador, considerada condição essencial para o início do processo de degradação, também é dependente do pH. Cabe salientar, entretanto, que a relação entre espécies dissociadas e a superfície do catalisador é uma avaliação apenas aproximada, em decorrência do princípio ser válido somente para espécies em meio aquoso (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004).

O tamanho de partícula de um fotocatalisador é um fator importante, pois, o aumento da relação área/volume de um cristalito implica em maiores áreas superficiais disponíveis para grupamentos hidroxila interagirem na superfície de um semicondutor, favorecendo a degradação de poluentes orgânicos (AYATI *et al.*, 2014).

A intensidade de luz e comprimento de onda são fatores determinantes da atividade catalítica do semicondutor, pois, a geração de pares elétron-vacância é dependente da intensidade de radiação incidente, bem como, do emprego de comprimentos de onda capazes de excitar o catalisador (AYATI *et al.*, 2014).

Nesses sistemas, maiores comprimentos de onda da fonte incidente, ou ainda, energia menor que o *band-gap* do semicondutor, podem promover perdas energéticas por meio de calor. Além disso, quando os processos de redução do oxigênio e oxidação do poluente não ocorrem simultaneamente, uma maior recombinação elétron-lacuna é observada, e conseqüentemente, há o decréscimo da eficiência fotocatalítica. Essa recombinação de cargas foto-geradas é um dos inconvenientes que podem ocorrer nesses sistemas, no entanto, adaptações podem ser feitas para modificar a atividade catalítica do semicondutor (AYATI *et al.*, 2014).

Nesse contexto, algumas das dificuldades podem ser contornadas com o uso de fotocatalisadores imobilizados em um substrato (SILVA, LIUTTI e FREIRE, 2006) ou suspensos na fase líquida. Dentre os suportes mais empregados destacam-se a sílica (NAEEM e OUYANG, 2013; LI *et al.*, 2014), argila (MÉNESI *et al.*, 2008; PAUL,

MAERTENS e FROST, 2012), vidro (NETI *et al.*, 2010; SAMPAIO *et al.*, 2013), polímeros (NAKASHIMA *et al.*, 2002; LEI *et al.*, 2012) e materiais carbonáceos, tais como os nanotubos de carbono (KRALCHEVSKA *et al.*, 2012; CENDROWSKI *et al.*, 2014), carvão ativado (BAEK *et al.*, 2013; GARCÍA-MUÑOZ *et al.*, 2014) e, modernamente, grafeno (GAO, HU e MI, 2014; NDLOVU *et al.*, 2014).

De acordo com a literatura consultada, um suporte de catalisador ideal deve apresentar algumas características específicas, tais como, um determinado grau de transparência, elevada área superficial, natureza química inerte, alta adsorção de moléculas de poluentes, não diminuição da reatividade do catalisador, fácil recuperação e reuso do catalisador (PUMA *et al.*, 2008). Contudo, a escolha das condições de trabalho pode variar de acordo com os materiais disponíveis.

2.3.3 Variáveis de relevância

Em relação aos parâmetros operacionais de um sistema de oxidação fotocatalítica, alguns fatores são capazes de influenciar em seu desempenho, como por exemplo, o tamanho, tipo, composição e concentração do fotocatalisador, intensidade de luz e comprimento de onda de emissão, tipo de substrato a ser degradado e respectiva concentração, pH, presença de interferentes, aceptores de elétrons e agentes oxidantes, modo de aplicação do catalisador, técnica de síntese do mesmo, *design* do reator e temperatura (GOGATE e PANDIT, 2004; AHMED *et al.*, 2011). Dessa maneira, é necessário um rígido controle das variáveis de maior relevância para a otimização do trabalho envolvido, o que para tanto, exige um conhecimento prévio do sistema por meio de um embasamento na literatura (PERALTA-ZAMORA, MORAIS e NAGATA, 2005).

Dentre as variáveis de relevância, a temperatura, por exemplo, parece não ter muita influência em processos fotocatalíticos, tornando o processo mais economicamente atraente. Contudo, alguns autores assumem que a faixa ideal de trabalho se situa entre 20-80 °C. Dessa forma, temperaturas abaixo de 20 °C podem promover o decaimento da taxa de global de reação, em contrapartida, temperaturas acima de 80 °C podem dificultar a adsorção (BUTH, 2009).

Os reatores fotolíticos empregados em sistemas de degradação de poluentes em solução aquosa são construídos em diversas geometrias. Sua eficiência e viabilidade são condicionadas a algumas características, dentre elas, o tipo, distribuição e posicionamento da fonte de luz, propriedades óticas do meio e material constituinte do reator. Na literatura podem-se encontrar volumes de solução de trabalho em uma faixa variável (0,04 L-5 L) (MAHMOODI, ARAMI e LIMAE, 2006; SADIK, 2007; LEE *et al.*, 2012; ZHAO *et al.*, 2012; KRALCHEVSKA *et al.*, 2012; COSTA, ZARBIN e PERALTA-ZAMORA, 2013), cuja homogeneidade da suspensão é obtida através da agitação magnética, mecânica ou ainda, pela aeração artificial.

Dentre as fontes de radiação utilizadas em fotocatalise heterogênea citam-se a luz solar natural (GURKAN *et al.*, 2012; VELA *et al.*, 2012), LEDs (GHOSH *et al.*, 2009; HOSSAINI, MOUSSAVI e FARROKHI, 2014) e luz UV artificial (KRALCHEVSKA *et al.*, 2012).

A luz solar pode promover a fototransformação ou a degradação de compostos orgânicos presentes no ambiente aquático, através da fotólise direta ou indireta. No primeiro caso, há a absorção da luz pelos poluentes resultando em sua degradação. No segundo modo, íons (NO_3^- , Fe^{3+}) e substâncias húmicas podem absorver a radiação solar e desta forma serem promovidos para seu estado excitado, gerando radicais, tais como as espécies de oxigênio ($\bullet\text{OH}$, $^1\text{O}_2$), capazes de oxidar moléculas do composto de interesse (CHOWDHURY, CHARPENTIER e RAY, 2011).

Apesar de muitos estudos reportarem a degradação de E2 e EE2 por luz solar, sabe-se que essa fonte de radiação possui eficiência limitada em decorrência da pequena fração (3-5 %) de radiação ultravioleta emitida, já que os hormônios esteróides possuem significativa absorbância na região compreendida entre 290-360 nm.

Adicionalmente, em ambientes naturais, a turbidez pode diminuir a eficiência de degradação por limitar a penetração de luz no meio aquático. Neste cenário, muitos trabalhos consideram a fotólise (luz solar ou UV) negligenciável mesmo em longos períodos de irradiação (3 h) (KAVITHA e DEVI, 2014).

O interesse no uso de LEDs para irradiação está no seu baixo custo, luz intensa monocromática, vida longa, pouco aquecimento e aproveitamento da luz dentro de uma região espectral adequada. Dentre os substratos de interesse mais empregados para remediação citam-se os corantes, como o 4-clorofenol (GHOSH *et*

al., 2009) e pesticidas, tais como o diazinon (HOSSAINI, MOUSSAVI e FARROKHI, 2014).

Em geral, o aumento da concentração de fotocatalisador no meio reacional promove a melhora na degradação do poluente de interesse. No entanto, quantidades maiores de semicondutor podem acarretar em decréscimo de remoção, em função da influência no espalhamento da luz e efeito de blindagem. Adicionalmente, podem ocorrer aglomerações de partículas, ocasionando diminuição da absorção de energia por conta da área superficial reduzida (AYATI *et al.*, 2014).

Por sua vez, estima-se que o pH exerça um importante efeito na eficiência da fotocatalise, principalmente em função de comandar a distribuição de cargas na superfície do fotocatalisador e o equilíbrio de protonação/desprotonação dos substratos. Dessa maneira, o pH tem grande influência no processo de adsorção, considerado como etapa preliminar da degradação fotocatalítica.

Embora haja muitas variáveis de relevância, o pH inicial do meio reacional e a concentração de fotocatalisador foram escolhidas para serem estudadas neste trabalho, em função de antecedentes da literatura relatarem sua grande influência nos processos de degradação de micropoluentes.

2.3.4 Nanocompósitos a base de materiais carbonáceos e dióxido de titânio

De acordo com Zarbin (2007) “compósitos são materiais formados pela combinação de dois ou mais diferentes materiais, produzindo propriedades únicas e sinérgicas, diferentes daquelas de seus componentes individuais”.

Os nanomateriais, por exemplo, apresentam pelo menos uma de suas dimensões de tamanho nanométrico (1 a 100 nm), desde que seja abaixo do tamanho crítico (tamanho no qual suas propriedades diferem do material *bulk*) (ZARBIN, 2007). Nesse contexto, há muitos estudos que exploram a associação de nanomateriais, como os semicondutores na forma imobilizada em substratos carbonáceos, visando avaliar-se o sinergismo alcançado.

Recentemente, Leary e Westwood (2011) publicaram um artigo de revisão sobre as melhoras introduzidas na fotocatalise mediada por TiO₂ com o uso de materiais carbonáceos. De acordo com esta publicação, as comunicações científicas

nesta área cresceram exponencialmente durante as últimas duas décadas, principalmente em função das propriedades únicas dos materiais carbonáceos e do controle que pode ser exercido na sua estrutura durante o preparo.

De maneira geral, estima-se que o uso de nanocompósitos a base de TiO_2 e materiais carbonáceos possa melhorar a eficiência de degradação da fotocatalise heterogênea, basicamente em função da elevada capacidade de adsorção do carbono favorecer a aproximação entre as moléculas de poluente e o radical hidroxila (LEARY e WESTWOOD, 2011). Alguns estudos interpretam essa melhoria comparando-se o nanocompósito (a base de material carbonáceo) a um óxido semiconductor (fotocatalisador puro), usando massas proporcionais em ambos. No entanto, outra maneira se dá pelo emprego da mesma massa global, ou seja, massa do nanocompósito igual ao do fotocatalisador puro (LEARY e WESTWOOD, 2011).

A melhora fotocatalítica observada pode ser atribuída a um efeito sinérgico alcançado por meio da adsorção de contaminantes pelo material carbonáceo, fazendo com que esses compostos fiquem mais próximos ao fotocatalisador e dos agentes oxidantes gerados, já que os mesmos não migram para longe do centro ativo do semiconductor (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; LEARY e WESTWOOD, 2011).

Dentre os materiais carbonáceos convencionais mais empregados em fotocatalise heterogênea estão incluídos o negro de fumo, carvão ativado, grafite, materiais grafitizados, nanotubos de carbono, fulerenos, grafeno, entre outros (LEARY e WESTWOOD, 2011). Deste modo, este tipo de material tem sido usado na remoção de inúmeros poluentes de relevância ambiental (orgânicos ou inorgânicos), presentes no meio gasoso ou líquido (CARABINEIRO *et al.*, 2011; LEARY e WESTWOOD; RIVERA-UTRILLA, *et al.*, 2011) e, dentre esses compostos, destacam-se os micropoluentes, tais como os hormônios sexuais (FUKUHARA *et al.*, 2006) e fármacos (SNYDER *et al.*, 2007).

O desenvolvimento e aperfeiçoamento da eficiência de fotocatalisadores têm aumentando no decorrer dos anos. Neste cenário, há uma variedade de metodologias cujo objetivo é a melhoria das propriedades do TiO_2 , como co-catalisadores, *doping* metálico e não-metálico (LEARY e WESTWOOD, 2011).

2.3.4.1 Síntese de nanocompósitos

Os nanomateriais carbonáceos têm se destacado em decorrência de suas propriedades únicas e a possibilidade de modificação de sua composição e estrutura. As vantagens oferecidas são bem abrangentes em decorrência da variedade de formas estruturais do carbono e técnicas de síntese (LEARY e WESTWOOD, 2011).

O TiO_2 assistido por radiação UV-A é capaz de promover a degradação de diversos poluentes, no entanto, como se constitui de um material não poroso, os subprodutos formados acabam por permanecer na solução reacional, dessa forma, a associação desse semicondutor com materiais carbonáceos é capaz de facilitar a mineralização das moléculas de interesse, em decorrência de manter as mesmas adsorvidas no carbonáceo e próximas à ação do TiO_2 (VELASCO, PARRA e ANIA, 2010).

Adicionalmente, uma característica interessante de catalisadores suportados em materiais carbonáceos é a rápida decantabilidade em comparação ao TiO_2 , o que facilita a separação do fotocatalisador da solução (ARAÑA *et al.*, 2003).

Em decorrência de sua elevada área superficial, o material carbonáceo permite a distribuição e imobilização de TiO_2 , por meio de mistura mecânica, oxidação térmica, síntese hidrotérmica, deposição física de vapor (do inglês, *physical vapour deposition*, PVD), deposição química de vapor (do inglês, *chemistry vapour deposition*, CVD), deposição eletroforética (do inglês, *electrophoretic deposition*, EPD) e método sol-gel (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Particularmente, um modo simplificado de síntese de nanocompósitos a base de TiO_2 e materiais carbonáceos se constitui da simples mistura desses componentes (mistura mecânica), o que, no entanto, pode oferecer menor nível de interação entre os seus componentes (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Todavia, há outras metodologias capazes de aumentar o contato íntimo entre o material carbonáceo e TiO_2 como, por exemplo, a oxidação térmica, a qual consiste na oxidação direta do agente precursor (Ti metálico ou carbetto de Ti) em uma chama, constituindo-se do modo mais simples de dopagem do metal em um material carbonáceo (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Outra técnica largamente empregada é síntese hidrotérmica, cujos precursores de Ti mais comuns são o tetracloreto de titânio, sulfato de titânio e isopropóxido de titânio. O diferencial da rota consiste na exigência de condições de reação controladas de temperatura e pressão (LEARY e WESTWOOD, 2011).

A técnica *PVD* compreende a evaporação e condensação de precursores (Ti metálico ou TiO_2) para a obtenção do material de natureza sólida. Da mesma maneira, empregando-se como precursores o isopropóxido de titânio ou isobutóxido de titânio, a existência de uma reação de natureza química, nestas condições, é chamada de *CVD* (LEARY e WESTWOOD, 2011).

Outro método de deposição é a *EPD*, cujos agentes precursores são o TiO_2 e nanomateriais a base de carbono, e que se refere a uma migração de partículas carregadas para posterior coagulação das mesmas em um eletrodo (LEARY e WESTWOOD, 2011).

De maneira geral, a técnica sol-gel envolve a formação de uma suspensão coloidal (sol), seguida da hidrólise e posterior polimerização do agente precursor (isopropóxido de titânio, isobutóxido de titânio, etóxido de titânio, tetracloreto de titânio, oxi-sulfato de titânio ou alcóxidos de Ti). Finalmente, a evaporação leva a formação da fase gel, associada à secagem e tratamento térmico (LEARY e WESTWOOD, 2011).

2.3.5 Carvão ativado

O carvão ativado (carvão ativo) é um material constituído estruturalmente de matéria amorfa porosa e abrange, de maneira geral, micro (<1 nm), meso (1-25 nm) e macro poros (>25 nm), conforme ilustrado na (FIGURA 4). Adicionalmente, também é conhecido por suas propriedades químicas de superfície (grupos funcionais) e grande área superficial (900-1200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), exibindo vantagens associadas principalmente a sua elevada capacidade de adsorção, baixo custo, fácil obtenção e estabilidade térmica (LEARY e WESTWOOD, 2011).

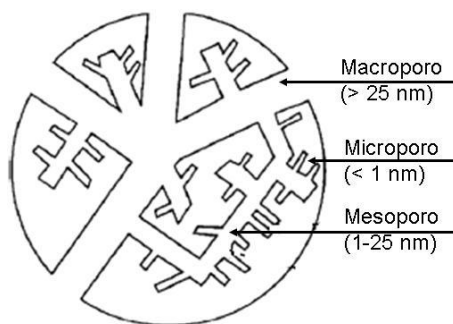


FIGURA 4 - ESTRUTURA GERAL DA DISTRIBUIÇÃO DE DIFERENTES TAMANHOS DE PORO NO CARVÃO ATIVADO

FONTE: Adaptado de LEARY e WESTWOOD (2011)

Uma grande variedade de elementos diferentes do carbono pode estar presente no CA (como por exemplo, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e fósforo) e a presença desses átomos pode influenciar tanto nas interações eletrostáticas quanto nas não eletrostáticas do material carbonáceo (DIAS *et al.*, 2007). De maneira geral, a concentração de oxigênio na superfície do CA é responsável por sua capacidade de adsorção (SHAFEEYAN *et al.*, 2010).

Em meio aos grupos funcionais a base de oxigênio (FIGURA 5) citam-se os de natureza ácida (carboxil, lactona, fenol e lactol), básica (carbonil e grupos quinonas) e neutra (NA *et al.*, 2011). Cabe ressaltar que os tipos de grupos funcionais são dependentes do material carbonáceo assim como do método de ativação (YEO, TAN e ABDULLAH, 2012).

Particularmente, os grupamentos funcionais carboxílicos e lactonas afetam de maneira significativa a capacidade de adsorção do material carbonáceo (KATO, MACHIDA e TATSUMOTO, 2008). Adicionalmente, também é dependente de fatores como o tamanho de partícula, porosidade, umidade, grau de carbonização e método de ativação (IQBAL e ASHIQ, 2007).

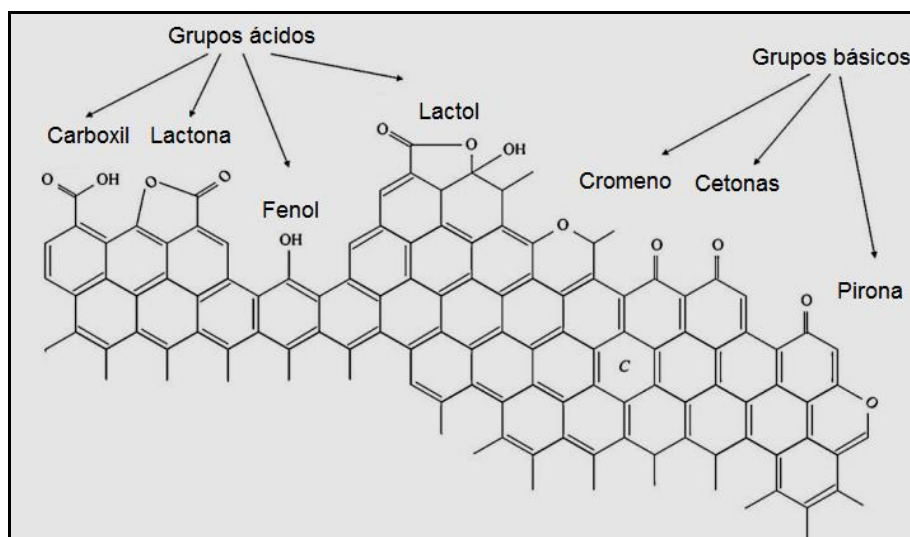


FIGURA 5 - ESTRUTURA GERAL E GRUPOS FUNCIONAIS QUE PODEM SER ENCONTRADOS NA SUPERFÍCIE DO CARVÃO ATIVADO

FONTE: Adaptado de SHAFEEYAN e COLABORADORES (2010)

A classificação dos tipos de carvão ativado é realizada em função de suas características de superfície, comportamento e métodos de preparo. O carvão ativado em pó (CAP), o carvão ativado granular (CAG) e fibras de carvão ativado (FCA) são alguns dos exemplos de formas de carbono. Os dois primeiros tipos são os mais largamente empregados.

O CAP é constituído de finos grânulos, cujo tamanho é inferior a 1,00 mm, apresentando volume de poro na faixa entre 0,15–0,25 mm. Em decorrência dessas características, apresenta alta relação de área superficial/volume (AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011). Por sua vez, o CAG exibe tamanho maior comparativamente ao CAP e conseqüente menor área superficial em relação ao seu volume (AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011). Em ambos os casos a remoção do adsorvato se dá na sua superfície, o que faz com que, em geral, maior capacidade de adsorção seja observada com o uso de partículas de menor tamanho.

O carvão pode ser encontrado comumente na natureza, pois, faz parte do ciclo do carbono na Terra. A turfa, madeira, cascas de frutas e subprodutos da agricultura (bagaço de cana) são exemplos de materiais de partida para obtenção de carvão. Por sua vez, a ativação desses materiais (naturais ou produzidos artificialmente) pode ser feita fisicamente, através da carbonização do precursor (~1000 °C) em ausência de oxigênio (atmosfera inerte de argônio ou nitrogênio) e/ou ativação/oxidação do precursor (ou material carbonizado) através de sua exposição

a agentes oxidantes, em condições de altas temperaturas e pressão. A ativação química, por sua vez, ocorre por meio da impregnação do material de partida com um agente desidratante (ácido fosfórico, hidróxido de potássio ou cloreto de zinco) seguida da pirólise em temperaturas mais brandas (comparado a ativação física) (AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011).

O processo de ativação permite a eliminação de elementos não carbonáceos além de promover a obtenção de materiais estruturalmente porosos e de grande área superficial (MUKHERJEE *et al.*, 2009; AL-SWAIDAN e AHMAD, 2011). Em geral, o carvão ativado possui natureza predominantemente amorfa (ABECHI *et al.*, 2013).

Muitos estudos reportam melhorias na atividade fotocatalítica de misturas entre CA e TiO_2 comparativamente a ação do fotocatalisador individual. Recentemente, Ocampo-pérez *et al.* (2011) relataram significativo efeito sinérgico entre TiO_2 e carvão ativado, o que permitiu eficiente degradação de um medicamento antineoplásico (citarabina) em processos assistidos por radiação ultravioleta. Referido efeito sinérgico foi atribuído, não apenas à adsorção preliminar do substrato na fase carbonácea, mas também à significativa facilitação do transporte de carga pela estrutura de carvão ativado, o que, desfavorecendo a recombinação do par e^-/h^+ , favorece a geração de radical hidroxila. No entanto, cabe ressaltar que a imobilização de TiO_2 na matriz de carbono pode incluir um parcial bloqueio de poros do material carbonáceo, ainda que o mesmo possua largo volume de poros e grande área superficial (VELASCO, PARRIA e ANIA, 2010).

A imobilização do semicondutor (TiO_2) na matriz carbonácea (CA) pode ser representada de duas diferentes formas, em função da razão em esses componentes, conforme ilustrado na (FIGURA 6).

Dessa maneira, uma maior razão entre TiO_2/CA implica na pequena quantidade CA presente em aglomerados do semicondutor, cuja proporção é superior. Por outro lado, uma menor razão entre TiO_2/CA diz respeito a presença de menores quantidades de TiO_2 acumuladas na superfície do CA.

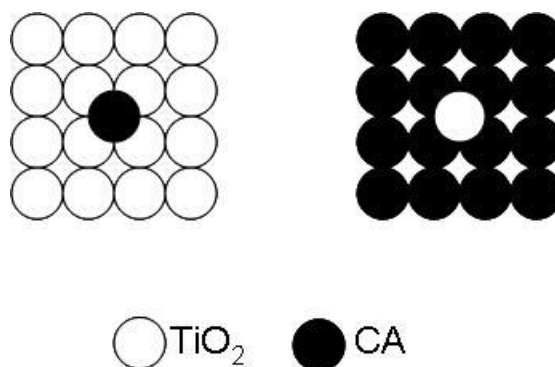


FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS EM DIFERENTES RAZÕES DE TiO_2/CA
 FONTE: Adaptado de ARANA e COLABORADORES (2003)

Em geral, algumas propriedades atribuídas ao adsorbato também influenciam na capacidade de adsorção do carvão ativado. O tamanho molecular, por exemplo, determina a acessibilidade das moléculas aos poros do carvão ativado. Por sua vez, a solubilidade permite o conhecimento do grau de interação entre adsorbato e adsorvente em termos de hidrofobicidade. Se o substrato de interesse for um eletrólito, o pKa promove o controle de sua dissociação. Além disso, substituintes de anéis aromáticos, porventura presentes no adsorbato, podem retirar ou injetar elétrons, afetando as interações entre o material carbonáceo e o substrato de interesse (DIAS *et al.*, 2007).

2.4 CONTROLE ANALÍTICO DE ESTROGÊNIOS

2.4.1 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência

A cromatografia em fase líquida de alta eficiência (do inglês, *high performance liquid chromatography*, HPLC) é a técnica físico-química mais utilizada em separações analíticas e consiste no bombeamento de um solvente (fase móvel) a altas pressões em uma coluna cromatográfica a qual contém um tipo de fase estacionária (DEGANI, CASS e VIEIRA, 1998).

O suporte mais empregado é a sílica, adicionalmente, as separações analíticas são predominantemente realizadas em fase reversa (C18, octadecil-sílica)

cuja natureza é mais apolar (DEGANI, CASS e VIEIRA, 1998). Dentre os detectores empregados, citam-se os fotodiodos, eletroquímica de fluorescência, índice de refração, diferencial no infravermelho, espalhamento de luz por evaporação e espectrometria de massa (HIGSON, 2009).

A cromatografia apresenta-se como uma técnica de boa detectabilidade, exatidão e ampla aplicação em muitos campos da ciência. Trabalhos como o de Verbinem, Nunes e Vieira (2010) demonstram a viabilidade da cromatografia em fase líquida acoplada a um detector de arranjo de diodos (do inglês, *diode array detector*, *DAD*) para determinação de estriol, 17 β -estradiol, estrona e 17 α -etinilestradiol em água potável.

Além disso, uma das vantagens da técnica é a possibilidade da separação analítica ser otimizada, variando-se a constituição da fase móvel, vazão e tamanho da coluna, por exemplo, melhorando a exibição das informações de cada analito (HARRIS, 2008). Diante destes antecedentes, a cromatografia em fase líquida acoplada a *DAD* foi uma das técnicas de controle analítico usadas no presente trabalho.

2.4.2 Espectroscopia de fluorescência molecular

De acordo com Holler, Skoog e Crouch (2009) e Valencia *et al.* (2013), a espectroscopia de luminescência molecular abrange métodos ópticos de quimiluminescência, fosforescência e fluorescência molecular, que são apropriadamente ferramentas de auxílio na identificação e quantificação de espécies de interesse, como algumas classes de estrogênios. O princípio se baseia na excitação de moléculas do analito a fim de se gerarem formas cujo espectro de emissão forneça informações de caráter qualitativo e quantitativo.

As técnicas analíticas de fotoluminescência (fosforescência e fluorescência) apresentam boa sensibilidade, seletividade e em alguns casos maiores limites de detecção, comparadas a outros métodos. Embora estejam mais sujeitas a contaminações advindas de vidrarias e reagentes, essas situações podem ser resolvidas por processos rigorosos de limpeza de materiais e correta manipulação de insumos (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Os instrumentos empregados na medição de fluorescência são os fluorímetros e os espectrofluorímetros cujos espectros de luminescência total são uma forma de se obter informações importantes de um composto. Os espectros podem ser representados na forma de contorno ou tri-dimensional (3D), exibindo o sinal de fluorescência em função dos comprimentos de onda excitação (nm) e emissão (nm) (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

A fluorescência molecular pode ocorrer em sistemas químicos gasosos, líquidos e sólidos, com o pico mais intenso (e mais útil) encontrado em compostos que contêm grupos aromáticos funcionais. No entanto, algumas variáveis podem afetar a fluorescência das moléculas, tanto na sua intensidade quanto no comprimento de onda de emissão, com destaque para o efeito do pH, do qual é dependente a forma química (protonada ou desprotonada) da espécie. O ajuste desta variável é uma importante ferramenta para ajudar na manutenção das mesmas condições de leitura das amostras (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Muitos trabalhos têm estudado a fotodegradação de estrogênios, como o EE2, empregando como ferramenta de controle analítico os espectrofotômetros de fluorescência molecular (LIU, WU e DENG, 2003), dessa forma, o presente trabalho utilizou a fluorescência molecular como técnica adicional de controle analítico.

2.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS

As técnicas de caracterização são recursos que permitem a identificação e comparação de substâncias e são dependentes do tipo de instrumentação e interpretação dos resultados para sua determinação quantitativa e/ou qualitativa. Em função disso, a caracterização dos materiais empregados neste trabalho foi realizada utilizando-se as técnicas disponíveis na instituição de ensino.

2.5.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*, TGA) é uma técnica que mede as variações de massa (geralmente em porcentagem) em função da varredura de temperatura (ou do tempo, em modo isotérmico). Dessa forma, registra-se a mudança de massa de um material a partir do uso de uma termobalança. Uma forma de ilustrar a variação de massa se dá através da construção de um gráfico, cuja curva permite a identificação de variações de temperaturas (ΔT) consideradas importantes para a interpretação do processo (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

Em geral, a utilização de amostras em pó é considerada mais adequada para análise nesta técnica, em razão de sua forma física influenciar no processo de decomposição. Outros fatores importantes são a velocidade de aquecimento e tipo e condição do gás de arraste (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001).

2.5.2 Difratometria de raios X

Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética de alta energia, situando-se entre a radiação gama e ultravioleta no espectro eletromagnético (SURYANARAYANA e NORTON, 1998). Dessa maneira, quando uma substância é incidida por um feixe (em determinado ângulo) há a reflexão de parte dessa radiação e nesse contexto, para que a intensidade da radiação refletida seja máxima é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita. Os resultados podem ser avaliados através da construção de gráficos (difratogramas) que relacionam a intensidade da radiação refratada em função do ângulo de incidência (ARAUJO e SANTOS-FILHO, 2008).

A difração de raios X (*X ray diffraction*, XRD) é muito empregada para análises microestruturais de materiais, fornecendo importantes informações qualitativas acerca da natureza do reticulado, seus parâmetros, bem como modificações provocadas por variações na temperatura (SURYANARAYANA e NORTON, 1998). A técnica ainda permite a estimativa do tamanho de cristalito, baseada na equação de Scherrer e a avaliação da cristalinidade de amostras em função dos picos de difração (ARAUJO e SANTOS-FILHO, 2008).

2.5.3 Espectroscopia vibracional Raman

A espectroscopia vibracional Raman é uma técnica empregada no estudo de estruturas moleculares de compostos orgânicos e inorgânicos (NYQUIST, 2001), em diferentes estados físicos (sólido, líquido e vapor) providenciando informações acerca de estruturas químicas e formas físicas, a partir de padrões espectrais. No entanto, apresenta algumas desvantagens como a possibilidade de degradação de amostra e fluorescência (SMITH e DENT, 2005).

O princípio da técnica se resume em processos de espalhamento de luz pela matéria. Dessa forma, quando uma onda eletromagnética incide sobre um material, uma parcela é refletida e o resto é transmitido para seu interior. A fração transmitida pode ser absorvida na forma de calor e/ou retransmitida como luz espalhada, que pode conter frequência diferente da incidente. Logo, o espalhamento Raman abrange esse último tipo de processo (RODRIGUES e GALZERANI, 2012)

Os resultados podem ser visualizados através de um espectro Raman, o qual consiste num gráfico de intensidade espalhada em função do deslocamento Raman (cm^{-1}) (MCCREERY, 2000).

2.5.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

A radiação infravermelha (IV) se situa entre as regiões do espectro eletromagnético do visível e das microondas e é dividida em porções conhecidas como IV próximo ($14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), médio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) e distante ($700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$). Absorvida, por moléculas orgânicas, em frequências abaixo de 100 cm^{-1} a radiação IV é convertida em energia de rotação molecular, por outro lado, na faixa de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} a energia absorvida é transformada em vibração molecular. Dessa forma, o espectro das moléculas é obtido na forma de linhas e bandas e, geralmente, a posição das bandas são apresentadas em número de ondas ($\bar{\nu}$) com unidade cm^{-1} e a intensidade das mesmas em transmitância ou absorbância. A frequência ou os comprimentos de onda de absorção são dependentes da massa

relativa dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2010).

A espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*, *DRIFTS*) é uma técnica que utiliza essas regiões para a identificação de estruturas químicas de um composto orgânico ou inorgânico, uma vez que, os espectros como um todo, fornecem características particulares de uma molécula, em decorrência da presença de bandas relativas a grupos funcionais. Essas bandas ocorrem mais ou menos na mesma frequência em diferentes compostos e as informações sobre a identidade de uma substância são conseguidas pela análise do espectro e por comparação da amostra desconhecida com um padrão, permitindo a correlação necessária. Por outro lado, a espectroscopia no infravermelho pode ser utilizada em conjunto com outros métodos de caracterização de compostos químicos, permitindo complementação das técnicas (SILVERSTEIN, WEBSTER e KIEMLE, 2010).

2.5.5 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

O princípio da técnica é baseado na incidência de radiação eletromagnética (visível ou ultravioleta) em uma molécula, processo no qual pode ocorrer excitação de elétrons para um estado de maior energia. Os comprimentos de onda podem ser selecionados através do uso de um prisma (vidro ou quartzo). Logo, pode-se ter conhecimento sobre os níveis eletrônicos de energia das referidas moléculas (ATKINS e JONES, 2010).

Os resultados obtidos pelo uso de espectrofotômetros UV-VIS podem ser expressos em gráficos (espectros) de absorbância em função do comprimento de onda. Esses espectros permitem o estudo da capacidade de absorção de energia de uma molécula na região do ultravioleta (100–400 nm) e visível (400–800 nm).

2.5.6 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy, SEM*) é uma técnica que permite observar a morfologia e composição de elementos químicos presentes em amostras sólidas, inclusive nanomateriais, sendo possível estimar ainda, o tamanho de nanopartículas. Dessa forma, as imagens obtidas são resultado de uma interação entre o feixe de elétrons (comumente secundários e/ou retroespalhados) e a superfície da amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura emprega um feixe de elétrons de pequeno diâmetro como fonte de iluminação, capaz de formar imagens em alta resolução (até 300.000 vezes). Vários tipos de emissão são produzidos em função da interação e, dessa forma, são captados por detectores estrategicamente posicionados (SUGA *et al.*, 2014). A identificação de elementos químicos é obtida por meio do uso de um detector que capta os raios X característicos. Neste caso, a espectroscopia por dispersão de energia (do inglês, *energy dispersive spectroscopy, EDS*) é a mais empregada. Essa técnica considera a relação entre a frequência eletromagnética (ν) e energia do fóton, E , ($E = h \nu$), sendo “ h ” a constante de Planck. Por meio da energia dos fótons recebidos, pode-se traçar um histograma de energia de fótons (keV) em função do número de fótons recebidos, cuja interpretação é feita pela consulta da base de dados referente a cada elemento (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

2.6 JUSTIFICATIVA

Nos últimos anos vários estudos de degradação de estrogênios por processos de fotocatalise heterogênea foram publicados, principalmente envolvendo o uso de TiO_2 e radiação artificial. Até onde foi possível investigar, entretanto, poucos trabalhos tratam sobre o uso de nanocompósitos a base de TiO_2 e carvão ativado, o que representa um dos principais objetivos deste trabalho.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta proposta consiste no preparo, caracterização e uso de nanocompósitos a base de TiO_2 e carvão ativado, em estudos de degradação fotocatalítica dos estrogênios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol em solução aquosa.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de nanocompósitos a base de TiO_2 e carvão ativado (duas proporções);
- Caracterização dos materiais sintetizados;
- Estudo de degradação dos estrogênios 17β -estradiol (E2) e 17α -etinilestradiol (EE2) em solução aquosa, utilizando-se os nanocompósitos sintetizados;
- Estudos comparativos envolvendo o uso de TiO_2 -P25 (Degussa) e misturas mecânicas de TiO_2 -P25 e carvão ativado.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ESTRATÉGIA DE TRABALHO

A pesquisa envolveu três etapas fundamentais, as quais são resumidamente apresentadas no fluxograma da (FIGURA 7).

Em primeiro lugar, nanocompósitos a base de TiO_2 e carvão ativado foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura, sendo caracterizados pelas técnicas instrumentais disponíveis (análise termogravimétrica, difratometria de raios X, espectroscopia vibracional Raman, espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível).

A seguir, estudos de degradação dos estrogênios 17 α -etinilestradiol (EE2) e 17 β -estradiol (E2) foram realizados na presença do fotocatalisador de referência (TiO_2 -P25 da Degussa), investigando-se o efeito de variáveis de relevância e a contribuição de processos de adsorção e fotólise.

Finalmente, foram realizados estudos de degradação dos substratos em estudo, utilizando-se os nanocompósitos preparados previamente e misturas mecânicas de TiO_2 -P25 e carvão ativado, como referência.

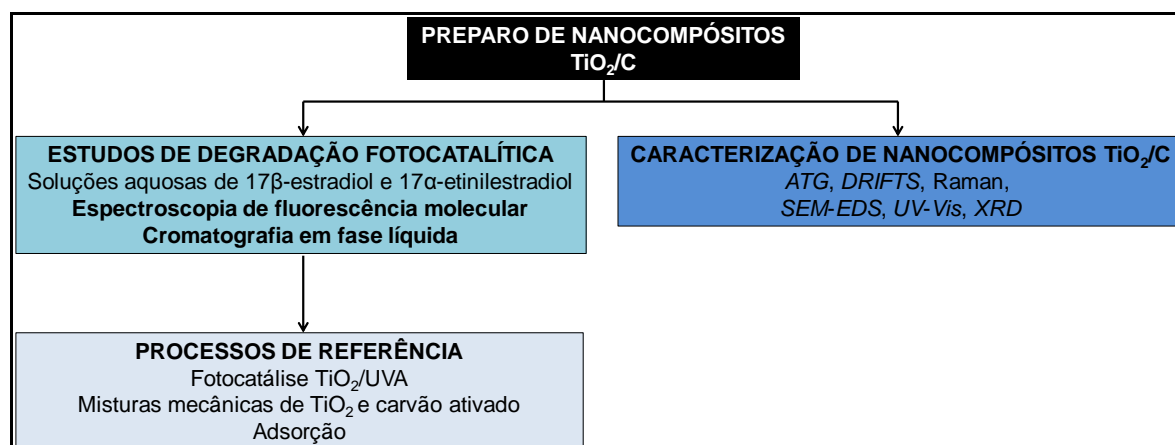


FIGURA 7 - FLUXOGRAMA DAS PRINCIPAIS ETAPAS DO TRABALHO

4.2 REAGENTES E INSUMOS

Os substratos modelo, 17 β -estradiol (Sigma-Aldrich, pureza de 98 %) e 17 α -etinilestradiol (Sigma-Aldrich, pureza de 99 %), foram adquiridos em grau analítico PA. Soluções estoque de cada estrogênio foram preparadas em acetonitrila (grau *HPLC*, Panreac) e em metanol (grau *HPLC*, JT Baker), em concentrações da ordem de 1000 mg L⁻¹. Referidas soluções foram armazenadas em baixa temperatura (-18 °C), sendo utilizadas por no máximo três meses. Soluções de trabalho foram preparadas em água ultra-pura (18 M Ω cm, 25 °C, Millipore-Simplicity UV, Bedford, MA, USA), comumente em concentrações de 1,0 mg L⁻¹, empregando-se micropipetas Gilson e material volumétrico calibrado.

No processo de fotocatalise heterogênea foi utilizado TiO₂-P25 (Degussa), com área superficial de aproximadamente 55 m² g⁻¹. O carvão ativado em pó foi da marca Brasilac, sendo previamente peneirado (50 mesh), sem tratamento prévio.

O precursor de TiO₂, isopropóxido de titânio, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, empregado na síntese de materiais foi da marca Acros Organics e o 2-propanol da Panreac, ambos com 98 % de pureza. Os demais reagentes, como HCl (Qhemis) e NaOH (Biotec), foram de grau analítico.

Membranas de fibra de vidro (Macherey-Nagel), com 0,45 μ m de tamanho de poro, foram utilizadas para filtragem de soluções dos estrogênios após o tratamento catalítico, a fim de se retirar o material sólido para posterior submissão ao controle analítico (cromatografia em fase líquida e espectroscopia de fluorescência molecular).

4.3 SÍNTESE DOS NANOMATERIAIS

Os nanocompósitos a base de TiO₂ e CA foram preparados pelo método sol-gel, de acordo com os procedimentos adaptados de Oliveira, Schnitzler e Zarbin (2003), conforme esquematizado na (FIGURA 8).

Sob atmosfera de argônio, uma mistura de 20 mL de isopropóxido de titânio e 20 mL de 2-propanol foi adicionada, gota a gota, a 120 mL de solução de HCl (0,2

mol L⁻¹) contendo uma quantidade determinada de carvão ativado (Etapa a). O gel obtido foi mantido sob sistema de refluxo a ~60 °C por 8 h (Etapa b). O excesso de água e solvente foi removido por aquecimento em um banho de glicerina (~80 °C) sob agitação (Etapa c), enquanto que o sólido obtido foi finalmente seco a ~90 °C em estufa (Etapa d).

Estes nanocompósitos (TiO₂/CA) foram preparados visando duas proporções (contendo 80 e 50 % de massa esperada de TiO₂), as quais foram calculadas em função da massa de carvão ativado e a quantidade prevista de TiO₂, estimada a partir da relação estequiométrica entre o precursor (isopropóxido de titânio, MM = 284,21 g mol⁻¹; ρ = 0,96 g mL⁻¹) e o dióxido de titânio (MM = 79,86 g mol⁻¹).

As nanopartículas de TiO₂ foram obtidas do mesmo modo, com exceção da adição do material carbonáceo.

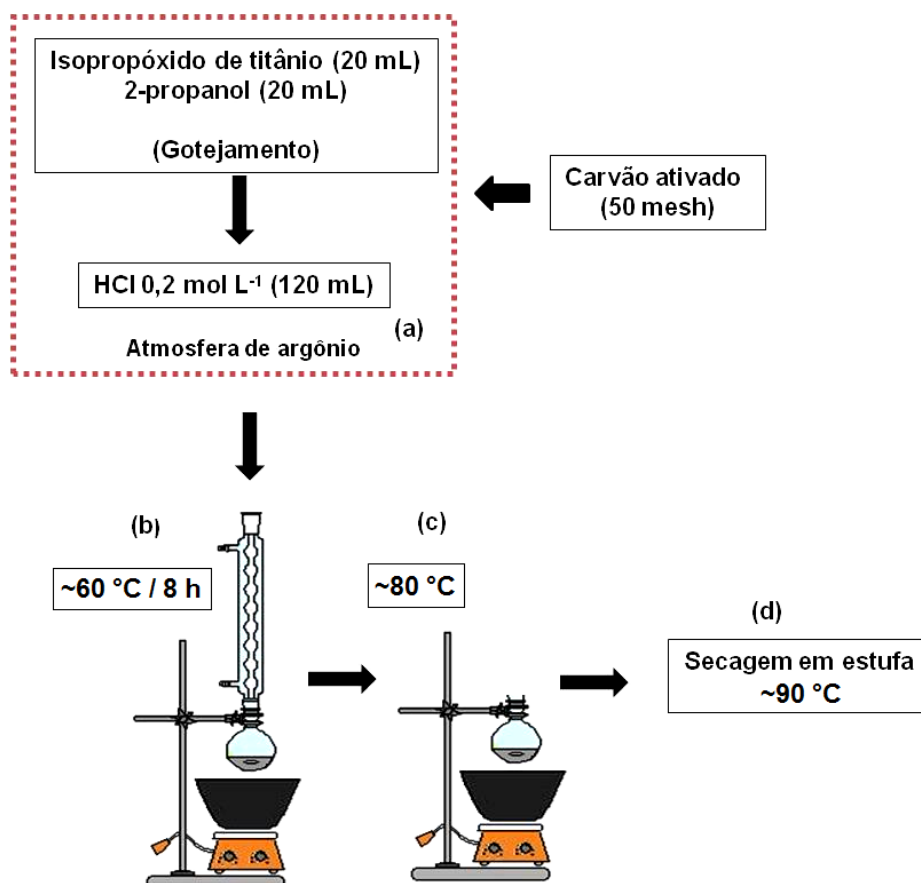


FIGURA 8 - SÍNTESE DE NANOMATERIAIS PELO MÉTODO SOL-GEL

4.3.1 Pirólise dos nanomateriais

Partindo-se da temperatura ambiente e sob fluxo de argônio ($\sim 260 \text{ mL min}^{-1}$), cerca de 0,7 g de cada material sintetizado foi submetido a pirólise a $900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h em forno tubular da marca Edegecon 5P (FIGURA 9). A taxa de aquecimento do sistema foi de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (COSTA, 2011).

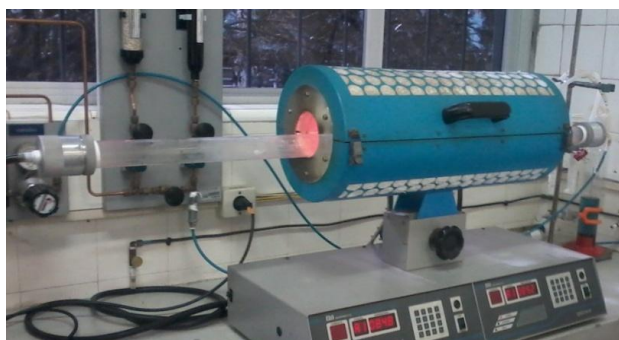


FIGURA 9 - FORNO TUBULAR EMPREGADO NA PIRÓLISE DE NANOMATERIAIS

4.3.2 Caracterização dos nanomateriais

4.3.2.1 Análise termogravimétrica

A composição (%) das amostras de nanocompósitos foi avaliada por termogravimetria, utilizando-se analisador SDT Q600. Nesse sistema, cerca de 10 mg de amostra foi colocada em um porta-amostra de alumina e foi aquecida, em atmosfera de ar sintético, partindo-se da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de aquecimento gradual ($10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

4.3.2.2 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos em equipamento Shimadzu XRD-6000, utilizando-se radiação Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) com voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A taxa de coleta dos difratogramas foi de 2° min^{-1} , estabelecida na faixa de varredura de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

A obtenção dos difratogramas permitiu a identificação e estimativa da composição (%) das fases cristalinas presentes nas amostras, a qual foi obtida a partir da deconvolução dos picos de interesse, referentes às fases anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R). Utilizou-se como ferramenta de tratamento de dados o programa Origin 8.0, o qual forneceu as áreas integradas dos picos. As (EQUAÇÕES 9, 10 e 11) foram empregadas na obtenção das frações (%) de A, B e R (ZHANG E BANFIELD, 2000).

$$W_A = \frac{k_A A_A}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (9)$$

$$W_B = \frac{k_B A_B}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (10)$$

$$W_R = \frac{A_R}{k_A A_A + A_R + k_B A_B} \quad (11)$$

Onde: W_A , W_B e W_R referem-se às composições de anatase, bruquita e rutilo, respectivamente; k_A e k_B são coeficientes iguais a 0,886 e 2,721, nesta ordem; A_A , A_B e A_R representam a área integrada dos picos de interesse de A, B e R, respectivamente (ZHANG E BANFIELD, 2000).

Outro importante parâmetro determinado a partir do sinal de difração de raios X é o tamanho dos cristalitos, o qual foi calculado de acordo com a equação de Scherrer (HUAL *et al.*, 2009), tal como segue na (EQUAÇÃO 12).

$$d = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (12)$$

Onde: d corresponde ao tamanho do cristalito; 0,9 refere-se à constante de Scherrer; λ é o comprimento de onda de raios X utilizando (Cu K α : 1,5418 Å); β é a largura do pico de maior intensidade a meia altura e θ é o ângulo de difração de Bragg.

4.3.2.3 Espectroscopia vibracional Raman

Foram adquiridos espectros Raman a partir de um espectrômetro modelo Renishaw conectado a um microscópio óptico com resolução espacial de 1 μm . A fonte de radiação empregada foi um *LASER* de He-Ne (514,5 nm) com potência de 2 mW. As amostras em pó proporcionaram espectros compreendidos na região entre 250 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Adicionalmente, parâmetros como o grau de desordem de um material carbonáceo pôde ser mensurado pela razão de intensidades Raman das bandas D e G, características de materiais carbonáceos (WANG *et al.*, 1997).

4.3.2.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho das amostras em pó foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Vertex 70 munido de *software* OPUS v. 6.5, a fim de se determinar grupos funcionais específicos. A faixa de varredura das análises se situou entre 5000-400 cm^{-1} , com intervalo de 4 cm^{-1} , 32 acumulações por espectro (*scans*) e em modo reflectância. O sinal de referência (*background*) foi obtido pelo uso de um espelho como acessório.

4.3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia do material adsorvente (CA), a visualização do adsorvido

(TiO₂), assim como a confirmação dos elementos majoritários, foram proporcionadas por um microscópio eletrônico de varredura modelo Mira FEG-SEM (TESCAN), equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS). O substrato utilizado para comportar as amostras era constituído de silício e/ou carbono, conforme a necessidade.

4.3.2.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

Os espectros UV-VIS dos materiais em teste foram obtidos usando um espectrofotômetro Varian Cary 50 UV-visible, cuja faixa de varredura se situou entre 200 e 800 nm. A energia do *band-gap* óptico foi avaliada com base no modelo de Kubelka–Munk, a partir de gráficos que relacionam $[F(10^{-A}) h\nu]^{1/2}$ versus $h\nu$ (eV) e as expressões apresentadas nas (EQUAÇÕES 12 a 14) (FARHANGI *et al.*, 2011; KAVITHA e DEVI, 2014).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (12)$$

$$R_{\infty} = 10^{-A} \quad (13)$$

$$h\nu = \left(\frac{1240}{\lambda} \right) \quad (14)$$

Onde R_{∞} = coeficiente de reflexão da amostra; A = absorbância da amostra; $h\nu$ = energia do fóton; λ = comprimento de onda de absorção.

4.4 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO EM ESCALA DE BANCADA

Os estudos foram conduzidos em um reator fotoquímico de bancada (0,2 L de volume útil), equipado com agitação magnética e refrigerado por circulação de água (FIGURA 10). A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada a vapor de mercúrio (Nards E.27) de 125 W (sem o bulbo protetor original), inserida na solução por meio de um bulbo de vidro Pyrex, para aproveitamento da radiação UV-A ($\lambda_{\text{max}} = 312 \text{ nm}$).

Neste reator, uma solução (contendo simultaneamente ambos os estrogênios na concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) foi tratada por tempos de reação de até 10 min, utilizando-se valores de pH e concentração de fotocatalisadores previamente otimizados por sistemas de planejamento fatorial de experimentos.

Após o tratamento fotocatalítico, as amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade e submetidas a controle analítico.

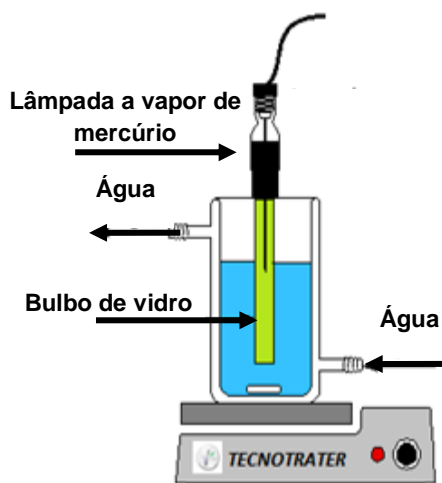


FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DO REATOR FOTOQUÍMICO DE BANCADA

O espectro de emissão característico de uma lâmpada a vapor de mercúrio de alta pressão é apresentado na (FIGURA 11). Nesta última, foi incluído o espectro de absorção dos bulbos de vidro e quartzo utilizados no estudo, o que demonstra a exclusão da banda de emissão localizada na região UV-C (254 nm) com o uso de bulbo de vidro.

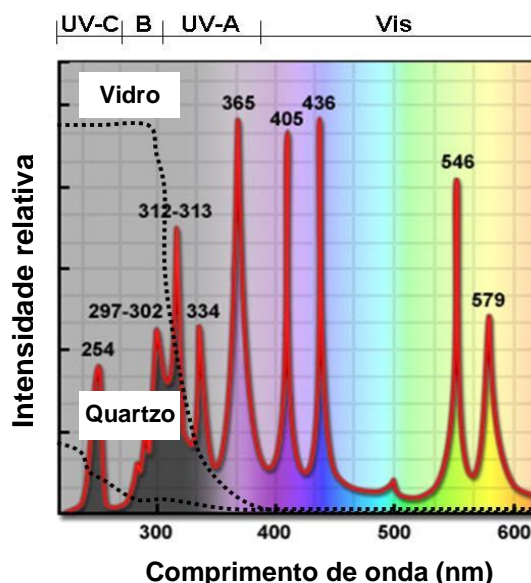


FIGURA 11 - ESPECTRO DE EMISSÃO CARACTERÍSTICO DE UMA LÂMPADA A VAPOR DE MERCÚRIO

FONTE: Adaptado de PARSEC (2014)

O processo fotocatalítico foi inicialmente estudado por um sistema de planejamento fatorial de experimentos (2^2) realizado de acordo com os antecedentes apresentados na (TABELA 4), a qual apresenta duas variáveis de interesse (pH e concentração de fotocatalisador, mg L^{-1}) e dois níveis de estudo (+ e -), sendo acrescido de um ponto central ensaiado em triplicata (para obtenção da estimativa de desvio padrão experimental).

Como resposta, foi utilizada a porcentagem de degradação observada para os estrogênios E2 e EE2 (concentração inicial = $1,0 \text{ mg L}^{-1}$) em tempos de reação de 2 min, utilizando-se espectroscopia de fluorescência molecular como técnica de controle analítico.

TABELA 4 - CONDIÇÕES AVALIADAS PARA OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE FOTOCATÁLISE (ESTROGÊNIOS: 1,0 mg L⁻¹; VOLUME: 0,2 L; TEMPO DE REAÇÃO: 2 MINUTOS; RESPOSTA: DEGRADAÇÃO DE E2 E EE2)

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (0)	Níveis (+)
pH	4	6	8
Concentração (mg L ⁻¹)	125	250	375
Ensaios	pH	Concentrações (mg L ⁻¹)	
1	4	125	
2	8	125	
3	4	375	
4	8	375	
5	6	250	
6	6	250	
7	6	250	

4.5 CONTROLE ANALÍTICO

A degradação dos substratos, em estudos posteriores, foi avaliada por cromatografia em fase líquida e espectroscopia de fluorescência molecular. Em ambos os casos o resultado foi expresso como porcentagem de remoção (%), calculado de acordo com a expressão apresentada a seguir:

$$\% \text{Remoção} = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) 100 \quad (15)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial (mg L⁻¹) e C corresponde a concentração final (mg L⁻¹).

4.5.1 Espectroscopia de fluorescência molecular

As medidas de intensidade de fluorescência molecular (IF) foram realizadas em espectrofluorímetro de luminescência (HITACHI F4500), empregando-se cubeta

multifacetada de quartzo (caminho óptico de 1 cm) e condições instrumentais definidas em estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa. As análises envolveram uma varredura em modo fluorescência 3D, com abertura de fenda de 5 nm (para emissão e excitação) e velocidade de varredura de 2400 nm min⁻¹.

Curvas analíticas individuais foram elaboradas entre 0,05 e 1,0 mg L⁻¹ (nº de componentes = 7), utilizando-se 1,5 mL de padrão aquoso e 1,0 mL de ACN. O tratamento dos dados foi efetuado no programa Matlab v. 7.0.1, o qual permite uma melhor resolução dos gráficos tridimensionais.

4.5.2 Cromatografia em fase líquida de alta eficiência

O método cromatográfico utilizado na quantificação dos estrogênios em estudo foi estabelecido com base em antecedentes da literatura (LIZ, 2013), utilizando-se um cromatógrafo em fase líquida (Varian 920 LC) equipado com uma coluna de sílica C18 (Microsorb-MV100-5, 250 x 4,6 mm), pré-coluna da mesma marca e detector de arranjo de diodos (*DAD*, operado a 197 nm). O *software* empregado para tratamentos de dados e integração dos picos foi o GALAXIE v. 1.9.

A adequada separação de picos ocorreu em até 12 minutos de corrida cromatográfica, pelo emprego da fase móvel constituída de acetonitrila e água na proporção 1:1, em modo isocrático, operando sob vazão de 0,8 mL min⁻¹ e volume de injeção de 50 µL. Nestas condições, a temperatura da coluna cromatográfica foi mantida em 30 ± 2 °C.

Curvas analíticas foram elaboradas em metanol entre 0,1 e 1,0 mg L⁻¹ (nº de componentes = 10) para cada estrogênio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS NANOMATERIAIS

A síntese de nanomateriais pelo método sol-gel foi realizada com sucesso, obtendo-se nanopartículas de TiO_2 e nanocompósitos (a base de dióxido de titânio e carvão ativado) em quantidade suficiente para a realização de todos os estudos programados.

A caracterização fotográfica dos materiais utilizados no estudo é apresentada na (FIGURA 12), a partir da qual é possível observar diferenças entre o TiO_2 -P25 utilizado como fotocatalisador de referência (cor branca) e as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas (cor amarelada). Por outro lado, é possível observar diferenças físicas introduzidas pelo tratamento térmico (pirólise a 900 °C), atribuída principalmente às modificações do tamanho de partícula. Para melhor entendimento da natureza das amostras avaliadas, uma breve descrição da nomenclatura utilizada é dada a seguir:

- **TiO_2 -P25** = TiO_2 comercial (Degussa);
- **CA** = Carvão ativado comercial (Brasilac);
- **TiO_2** = Nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel;
- **TiO_2 -900** = Nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pelo método sol-gel e pirolisadas a 900 °C em atmosfera inerte (Ar);
- **TiO_2 /CA-11,4** = Nanocompósito de TiO_2 e carvão ativado sintetizado pelo método sol-gel contendo 11,4 % de carbono;
- **TiO_2 /CA-11,4-900** = Nanocompósito de TiO_2 e carvão ativado sintetizado pelo método sol-gel contendo 11,4 % de carbono e pirolisado a 900 °C em atmosfera inerte (Ar);

- **TiO₂/CA-18,0** = Nanocompósito de TiO₂ e carvão ativado sintetizado pelo método sol-gel contendo 18,0 % de carbono;
- **TiO₂/CA-18,0-900** = Nanocompósito de TiO₂ e carvão ativado sintetizado pelo método sol-gel contendo 18,0 % de carbono e pirolisado a 900 °C em atmosfera inerte (Ar).



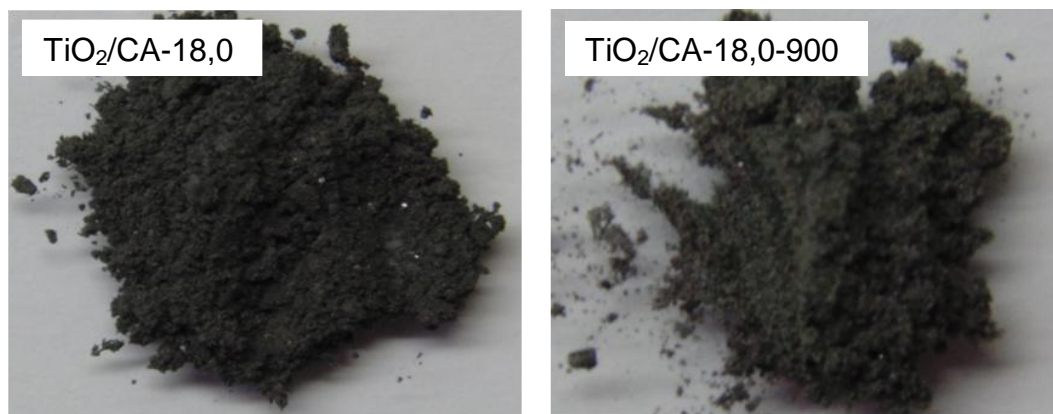


FIGURA 12 - IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS MATERIAIS EM ESTUDO

5.1.1 Análise termogravimétrica

A decomposição térmica dos nanocompósitos sintetizados foi acompanhada por análise termogravimétrica (*TGA*), cuja medida foi realizada em atmosfera de ar sintético, partindo-se da temperatura ambiente até 1000 °C.

Os valores são dados pela perda de massa (%) em função da temperatura (°C). Dessa maneira, a composição (em %) de TiO_2 e carbono presente nas amostras de nanocompósitos TiO_2/CA (1ª síntese) e TiO_2/CA (2ª síntese) foi estimada a partir da interpretação da primeira derivada da perda de massa, *DTG* (do inglês, *derivative thermogravimetry*) (%/°C) (GAO, CHEN e PUMA, 2009). Adicionalmente, o teor (%) de resíduos presentes na amostra de carvão ativado também foi mensurado.

Os termogramas das amostras de CA, TiO_2/CA (1ª síntese) e TiO_2/CA (2ª síntese) são apresentados nas (FIGURAS 13, 14 e 15), respectivamente, os quais relacionam a perda de massa (%) em função da temperatura (°C), bem como suas respectivas primeiras derivadas (*DTG*). Adicionalmente, há ainda a inserção de um gráfico de *DSC* (do inglês, *differential scanning calorimetry*) versus temperatura, para elucidação dos processos endotérmicos e exotérmicos.

De acordo com o perfil dos termogramas, observa-se que todas as amostras apresentaram três faixas de temperatura em que houve perda de massa (três eventos), as quais são detalhadas na (TABELA 5).

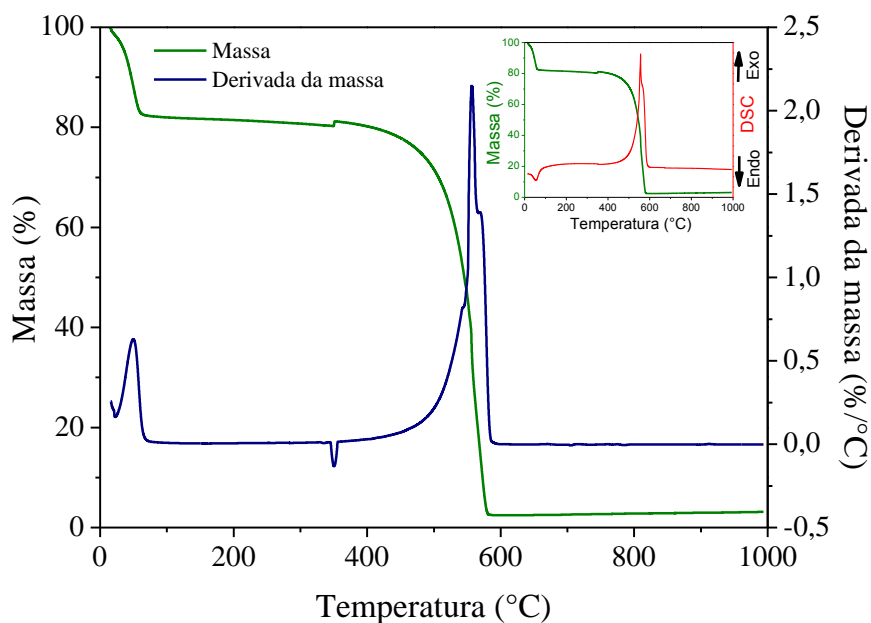


FIGURA 13 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE CA. O INSERT É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC

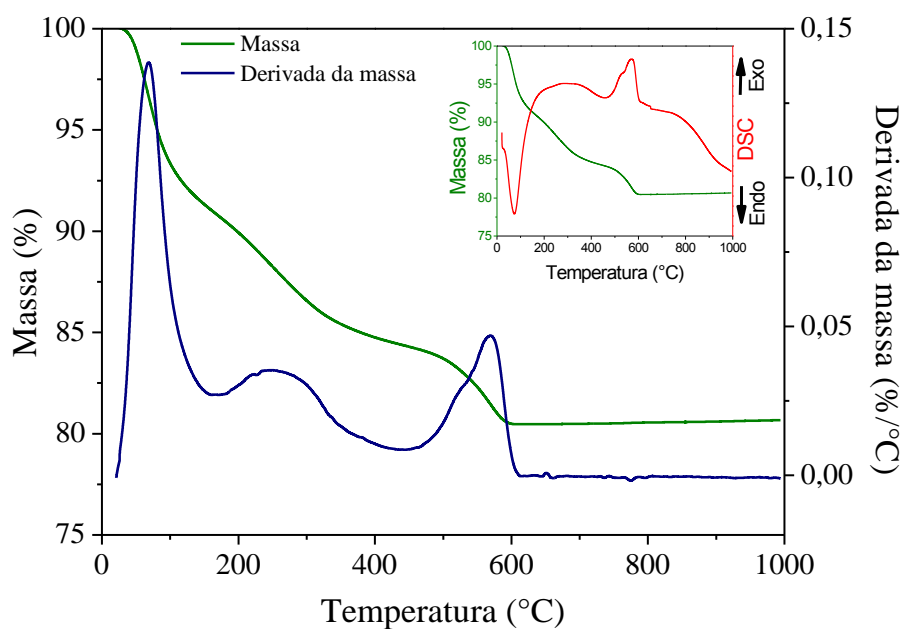


FIGURA 14 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE $\text{TiO}_2/\text{CA}-11,4$. O INSERT É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC

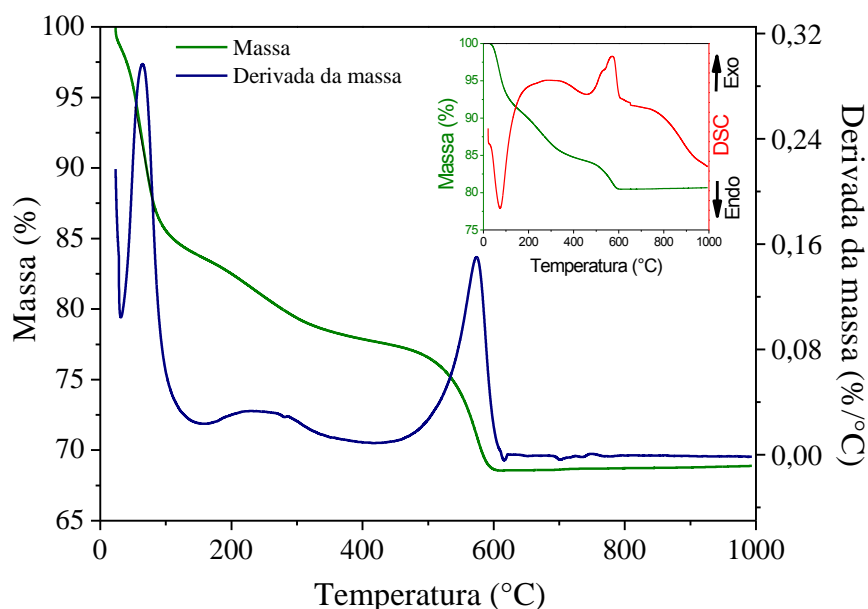


FIGURA 15 - TERMOGRAMA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA (TGA) E PRIMEIRA DERIVADA (DTG) DA AMOSTRA DE $\text{TiO}_2/\text{CA}-18,0$. O *INSERT* É RELATIVO AO TERMOGRAMA E À CURVA DE DSC

TABELA 5 - FAIXAS DE TEMPERATURAS ($\Delta T/^\circ\text{C}$) DE CADA EVENTO, PERDAS DE MASSA (%) E RESÍDUOS (%) RELATIVOS ÀS AMOSTRAS CA, TiO_2/CA (1ª SÍNTESE) e TiO_2/CA (2ª SÍNTESE)

Amostras	Eventos ($\Delta T/^\circ\text{C}$)	Faixas de temperatura ($^\circ\text{C}$)	Perdas de massa (%)	Resíduos (%)
CA	1°	16 – 82	17,8	3,1
	2°	83 – 351	0,9	
	3°	352 – 583	78,6	
TiO_2/CA (1ª síntese)	1°	23 – 154	9,1	80,5
	2°	155 – 419	6,5	
	3°	420 – 616	3,9	
TiO_2/CA (2ª síntese)	1°	21 – 167	16,4	68,6
	2°	168 – 443	6,0	
	3°	444 – 614	9,1	

No primeiro evento, as amostras de CA, TiO_2/CA (1ª síntese) e TiO_2/CA (2ª síntese) perderam 17,8 %, 9,1 % e 16,4 % da massa original, respectivamente, em temperaturas abaixo de $\sim 170^\circ\text{C}$, em razão da perda de água fisicamente e quimicamente adsorvida na superfície do material carbonáceo (PAOLA *et al.*, 2014), assim como à evaporação de resíduos de solventes (2-propanol) e precursores (isopropóxido de titânio) empregados na síntese sol-gel dos nanocompósitos (XIA *et al.*, 2014). Essa constatação refere-se a um processo endotérmico (GUNDOGDU *et*

al., 2013), que pôde ser confirmado pela curva *DSC*, onde se observa um declive na faixa de temperatura do primeiro evento.

Na segunda faixa de temperatura, ambos os nanocompósitos perderam frações similares de massa (6,5 % e 6,0 %), em intervalos de temperatura também similares (155-419 °C e 168-443 °C), o que pode ser associado à decomposição de camadas de carbono amorfo e remoção de grupos OH existentes na superfície das nanopartículas de TiO₂ (OLURODE *et al.*, 2012). A amostra de CA não apresentou perda de massa tão evidente no segundo estágio (0,9 %).

O evento final envolveu perdas de massa de 78,6 %, 3,9 % e 9,1 % para CA, TiO₂/CA (1ª síntese) e TiO₂/CA (2ª síntese), respectivamente, em decorrência da decomposição de carbono. Pôde ser constatado ainda que ocorreu um processo exotérmico neste terceiro estágio, provavelmente em função da combustão do carbono (OLURODE *et al.*, 2012) e da transformação das fases cristalinas do TiO₂ (anatase e bruquita) em rutilo, processo este que, embora dependa das características do material (DJILANI *et al.*, 2012), ocorre em temperatura da ordem de 600 °C.

Finalmente, atribuindo a fração de resíduos ao TiO₂ presente nas amostras e subtraindo-se a fração de massa perdida no primeiro estágio (relativa à perda de água), foi possível estimar o teor de carbono nos nanocompósitos sintetizados, sendo de 11,4 % para o TiO₂/CA (1ª síntese) e 18,0 % para o TiO₂/CA (2ª síntese).

No caso da amostra de CA, a porcentagem de resíduos foi de 3,1 %, sendo referente à presença de impurezas.

5.1.2 Difratometria de raios X

A caracterização de amostras por *XRD* permitiu a confirmação dos componentes presentes nas amostras, a identificação dos planos cristalográficos (*hkl*) (YOUJI *et al.*, 2012; GHAMSARI *et al.*, 2013, VENKATACHALAM *et al.*, 2013), o cálculo da composição (%) das fases cristalinas de anatase (A), bruquita (B) e rutilo (R) (ZHANG e BANFIELD, 2000) e a estimativa do tamanho do cristalito (nm) (SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2010; KHALID *et al.*, 2012).

Os difratogramas de raios X característicos das amostras TiO_2 -P25, TiO_2 , TiO_2/CA -11,4, TiO_2/CA -18,0 e CA são apresentados na (FIGURA 16), a qual relaciona a intensidade por unidade arbitrária (u.a.), em função de 2θ por graus. O difratograma de raios X da amostra comercial TiO_2 -P25 foi utilizada como modelo de atribuição de fases cristalinas e planos cristalográficos (hkl) para as demais amostras, somado às informações da literatura.

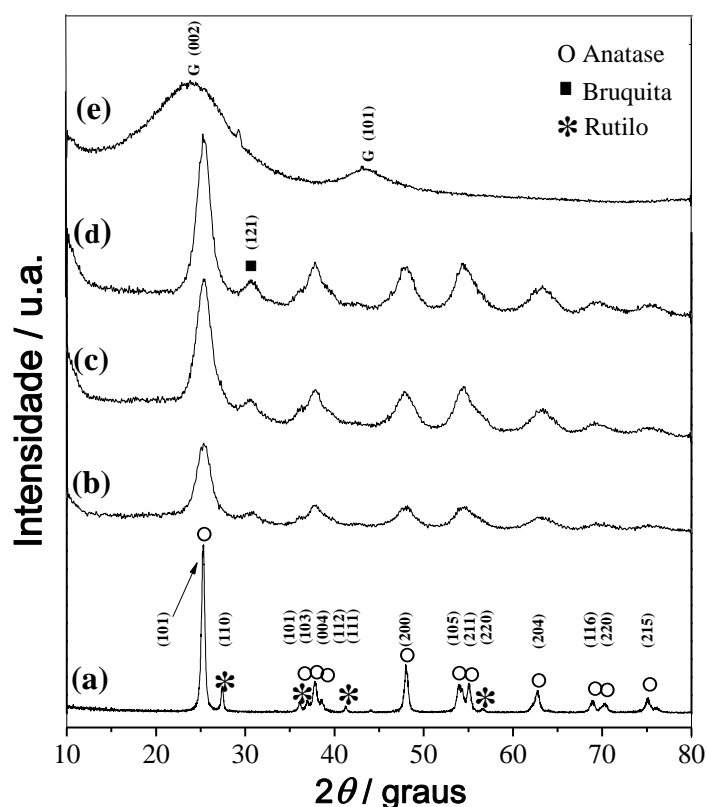


FIGURA 16 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS DE (a) TiO_2 -P25, (b) TiO_2 , (c) TiO_2/CA -11,4, (d) TiO_2/CA -18,0 E (e) CA. OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES SÃO RELATIVOS AOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS

Observa-se, em primeiro lugar, que todos os picos de difração estão localizados entre 10° e 80° (2θ), o que se mostra coerente com as informações da literatura consultada (ARULDOSS *et al.*, 2011; GHAMSARI *et al.*, 2013; VENKATACHALAM *et al.*, 2013).

Conhecidamente, o TiO_2 -P25 apresenta majoritariamente a fase anatase, com uma pequena proporção de fase rutilo, tal como mostrado em seu perfil de XRD,

onde as fases cristalinas são representadas pelos símbolos (o: Anatase; ■: Bruquita; *: Rutilo).

Por sua vez, os materiais sintetizados, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, indicam a presença da fase anatase, bruquita e rutilo, conforme pode ser visualizado pelos picos situados em posições $2\theta/\text{graus}$ características para cada fase cristalina.

Por outro lado, picos mais alargados presentes no difratograma de raios X da amostra de carvão ativado são característicos de materiais de natureza carbonácea e podem ser atribuídos aos planos G (002) e G (101), nas posições $2\theta = 23,9^\circ$ e $43,4^\circ$, respectivamente (YOUJI *et al.*, 2012).

A partir dos difratogramas de raios X apresentados anteriormente foi estimada a proporção (%) de fases cristalinas (anatase, rutilo e bruquita), tomando como base as (EQUAÇÕES 9, 10 e 11) da página 67. Os resultados (TABELA 6) indicam que a amostra comercial de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ apresenta proporções (%) anatase:rutilo da ordem de 96 %:4,0 %, valor diferente do reportado por YU *et al.* (2005) e SILVA, MAGALHÃES E SANSIVIERO (2010), 80 %:20 %, que é considerado característico deste produto comercial. Contudo, recentes trabalhos mostram resultados de aproximadamente 86 %:14 % (COSTA, 2011) e 82 %:18 % (KRALCHEVSKA *et al.*, 2012), sugerindo que os resultados obtidos são variáveis e devam ser considerados apenas como estimativa numérica das fases cristalinas presentes.

TABELA 6 - COMPOSIÇÃO (%) ESTIMADA DE ANATASE (A), BRUQUITA (B) E RUTILO (R) PRESENTE NOS MATERIAIS SINTETIZADOS: TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$, $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ E NA AMOSTRA COMERCIAL: $\text{TiO}_2\text{-P25}$, A PARTIR DA ANÁLISE POR XRD. OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS DOS PICOS DE INTERESSE ESTÃO INDICADOS ENTRE PARÊNTESES

Amostra	Composição de fases cristalinas (%)		
	A	B	R
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	96,0 (101)	-	4,0 (101)
TiO_2	71,9 (101)	16,4 (121)	11,7 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$	80,2 (101)	14,0 (121)	5,8 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$	65,7 (101)	30,9 (121)	3,4 (101)

As nanopartículas de TiO_2 e os nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ apresentaram cerca de 71,9 %, 80,2 % e 65,7 % de fase cristalina anatase,

respectivamente. Adicionalmente, exibiram frações de rutilo (3,4 % – 11,7 %) e proporções significativas da fase bruquita (14,0 % - 30,9 %). De acordo com antecedentes da literatura, esta última fase cristalina não apresenta atividade fotocatalítica, sendo atribuído maior destaque à fase anatase e, secundariamente, rutilo (ÂNGELO *et al.*, 2013). No entanto, cabe ressaltar que tem sido relatado uma melhor atividade fotocatalítica alcançada pelo uso de TiO_2 como fase cristalina principal, somada a presença de pequenas frações de bruquita ou rutilo, em decorrência do íntimo contato entre as fases ser capaz de originar um efeito sinérgico (LI e GRAY, 2007; TIAN *et al.*, 2009).

Como comentado anteriormente, os difratogramas de raios X podem fornecer informações importantes a respeito da quantidade de material cristalino e do tamanho das partículas nas amostras. O difratograma do TiO_2 -P25, por exemplo, apresenta picos agudos e intensos, os quais são condizentes com partículas maiores e com pequeno número de defeitos no plano cristalino. Por outro lado, as amostras sintetizadas apresentam picos mais largos, o que sugere reduzido tamanho de partículas (COSTA, 2011).

O tamanho dos cristalitos (fase cristalina anatase) dos materiais testados foi estimado com base na equação de Scherrer (página 67), obtendo-se os resultados apresentados na (TABELA 7).

TABELA 7 - TAMANHO ESTIMADO DO CRISTALITO (d, nm) DA FASE CRISTALINA ANATASE REFERENTE AOS MATERIAIS SINTETIZADOS E À AMOSTRA COMERCIAL, A PARTIR DA ANÁLISE POR XRD. O PLANO CRISTALOGRÁFICO DO PICO DE INTERESSE ESTÁ INDICADO ENTRE PARÊNTESES

Catalisador	Tamanho de cristalito d (nm)
TiO_2 -P25	40,0 (101)
TiO_2	9,8 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$	9,1 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$	9,4 (101)

Estes resultados mostram que os cristalitos da fase anatase, presente nas amostras TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, apresentam um tamanho significativamente menor (9,8 nm, 9,1 nm e 9,4 nm, respectivamente) em relação às partículas da amostra comercial TiO_2 -P25 (40,0 nm) para esta mesma fase cristalina.

Trata-se de um antecedente importante, em razão da relação existente entre o tamanho da partícula de semicondutor e a eficiência do processo fotocatalítico, ou seja, o aumento da relação área/volume de um cristalito implica em maiores áreas superficiais disponíveis para grupamentos hidroxila interagirem na superfície de um semicondutor, favorecendo a degradação de poluentes orgânicos (AYATI *et al.*, 2014). Na faixa nanométrica, as partículas de catalisadores possuem propriedades (químicas e físicas) diferenciadas comparativamente ao material *bulk*, dessa maneira, a variação da razão de superfície-volume modifica diretamente os processos de recombinação elétron-lacuna. Cabe ressaltar que alguns autores sugerem que existe um tamanho ideal de catalisador (na faixa de 10 nm), no entanto, a avaliação da degradação deve levar em conta outras propriedades no contexto de uso dos fotocatalisadores, bem como o tipo de composto orgânico e parâmetros operacionais de relevância (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004). As amostras submetidas à pirólise (900 °C) também foram caracterizadas por XRD. Os respectivos difratogramas são apresentados na (FIGURA 17).

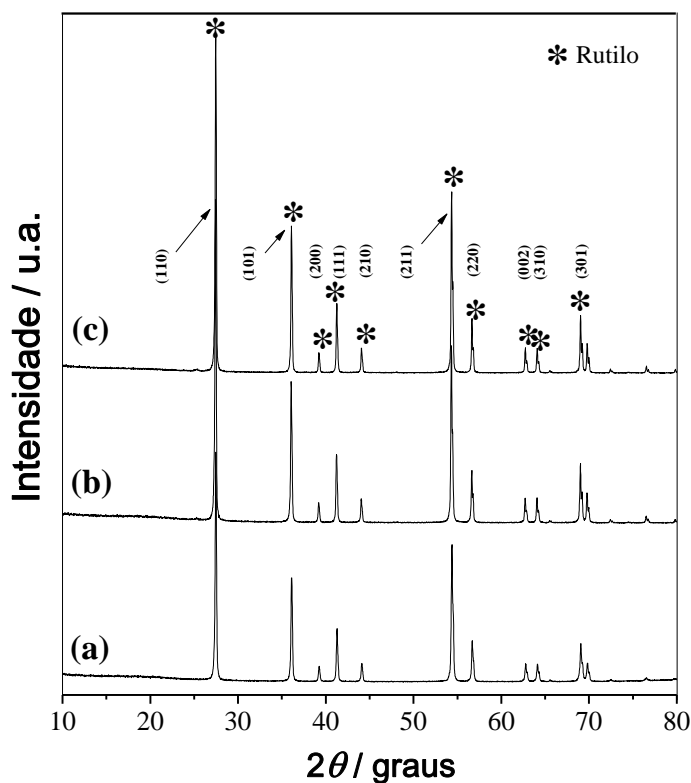


FIGURA 17 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DAS AMOSTRAS TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ E $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ SUBMETIDAS À PIROLÍSE A 900 °C EM ATMOSFERA INERTE (Ar). OS NÚMEROS ENTRE PARÊNTESES SÃO RELATIVOS AOS PLANOS CRISTALOGRAFICOS

Nestas condições, o sinal de *XRD* se caracteriza pela predominância de picos agudos e intensos que podem ser atribuídos à fase cristalina rutilo. Em geral, o tratamento térmico a elevadas temperaturas leva à formação da referida fase (rutilização), ao mesmo tempo em que proporciona aumento da cristalinidade e do tamanho de partícula (QOURZAL, ASSABBANE e AIT-ICHOU, 2004; XU *et al.*, 2010). Nesse contexto, a pirólise levou a geração praticamente exclusiva da fase rutilo, com tamanho de partícula maior relativamente às amostras originais. Todavia, as altas temperaturas empregadas para promover a cristalinidade e transformação de fase podem levar a aglomeração de partículas, implicando na disponibilidade de menor área de superfície efetiva (TIAN *et al.*, 2009).

Os valores numéricos de tamanho de partículas estimado referente às amostras pirolisadas, TiO_2 -900, $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ são apresentados na (TABELA 8). Tal como comentado anteriormente, o processo de pirólise levou a um aumento no tamanho de partícula, correspondendo aproximadamente a 10 vezes o valor observado nos materiais não pirolisados.

TABELA 8 - TAMANHO ESTIMADO DO CRISTALITO (d, nm) DA FASE CRISTALINA RUTILO RELATIVO ÀS AMOSTRAS PIROLISADAS A 900 °C, EM ATMOSFERA INERTE, A PARTIR DA ANÁLISE POR *XRD*. OS PLANOS CRISTALOGRAFICOS DOS PICOS DE INTERESSE ESTÃO INDICADOS ENTRE PARÊNTESES

Amostra	Tamanho de cristalito d (nm)
	R
TiO_2 -900	105,5 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$	112,0 (101)
$\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$	120,0 (101)

5.1.3 Espectroscopia vibracional Raman

Estudos complementares de caracterização das amostras TiO_2 -P25, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$, $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ e CA foram realizados por espectroscopia vibracional Raman, obtendo-se os resultados apresentados na (FIGURA 18), a qual relaciona o espalhamento Raman (u.a.) em função do deslocamento Raman (cm^{-1}).

Pode-se observar que os espectros Raman das amostras de TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ mostram a coexistência de três tipos estruturais de TiO_2

(anatase, bruquita e rutilo), o que é concordante com as informações fornecidas pela difratometria de raios X. Da mesma maneira, a presença das fases cristalinas anatase e rutilo na amostra comercial TiO₂-P25 também foi confirmada (RIGBY *et al.*, 2006; KIM, KIM e YANG, 2012).

A intensidade e largura da banda G fornece informações importantes a respeito da desordem do material, propondo que bandas estreitas e com grandes intensidades (notadas em torno de 1610 cm⁻¹) sejam condizentes com a presença de carbono não-cristalino (COSTA, 2011), o que compatibiliza com as amostras sintetizadas nesse trabalho. A presença da banda G (1596 cm⁻¹), presente no perfil da amostra de carvão ativado, pode ser atribuída a materiais carbonáceos que contenham formas de carbono sp². Enquanto que a banda D (1347 cm⁻¹) refere-se à existência de ligações sp³, as quais se traduzem em defeitos associados ao carbono amorfo desordenado (KIM, KIM e YANG, 2012; GONG *et al.*, 2013).

Nesse caso, ambas as bandas ocorrem nas amostras CA, TiO₂/CA-11,4 e TiO₂/CA-18,0.

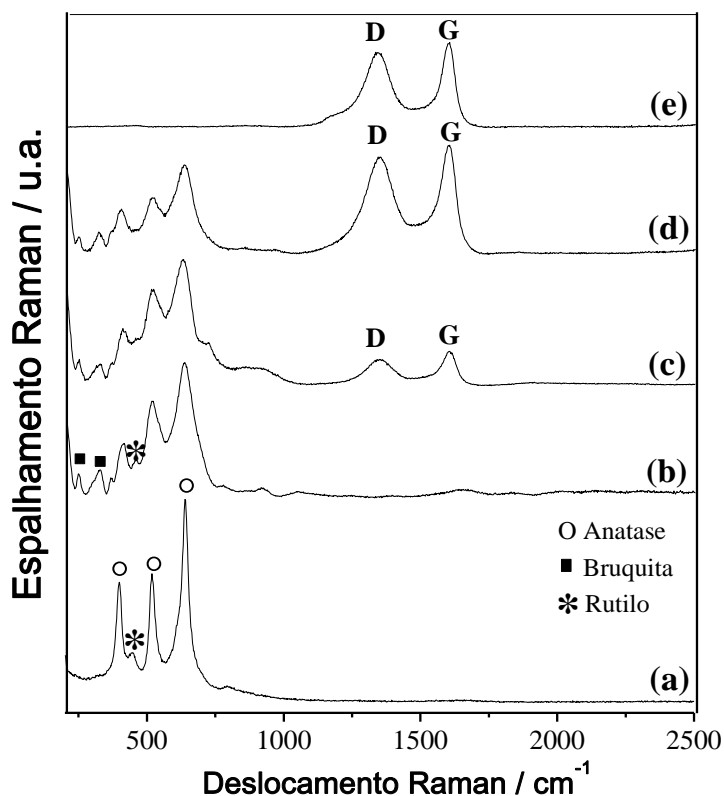


FIGURA 18 - ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS (a) TiO₂-P25, (b) TiO₂, (c) TiO₂/CA-11,4, (d) TiO₂/CA-18,0 E (e) CA

O grau de desordem de materiais carbonáceos foi calculado a partir da razão de intensidades Raman das bandas D e G (I_D/I_G), cujos resultados são apresentados na (TABELA 9).

TABELA 9 - DADOS DO GRAU DE DESORDEM (I_D/I_G) DO MATERIAL CARBONÁCEO PRESENTE NAS AMOSTRAS CA, $TiO_2/CA-11,4$ E $TiO_2/CA-18,0$

Amostra	(I_D/I_G)
CA	2,1
$TiO_2/CA-11,4$	2,9
$TiO_2/CA-18,0$	1,9

Os resultados (TABELA 9) sugerem um elevado grau de desordem ou defeitos na estrutura cristalina do material de partida (CA), em função da presença de carbonos sp^3 ou grupos funcionais diversos. Esses valores ficam mais evidentes quando se compara com o grau de desordem de materiais mais organizados como o grafite ($I_D/I_G = 0,11$), tal como observado no trabalho de Nossol (2009).

Por outro lado, uma maior proporção de TiO_2 presente nas amostras de nanocompósitos diminui o valor deste parâmetro, o que sugere a introdução de alterações significativas na estrutura cristalina do material de partida, e, por sua vez, pode implicar em um íntimo contato (dopagem) entre o fotocatalisador e a matriz carbonácea.

5.1.4 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

Estudos de caracterização dos materiais foram realizados por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier permitiram a obtenção dos espectros apresentados nas (FIGURAS 19 e 20), as quais relacionam a reflectância (u.a.) em função do número de onda (cm^{-1}). As bandas características são sumarizadas e referenciadas na (TABELA 10).

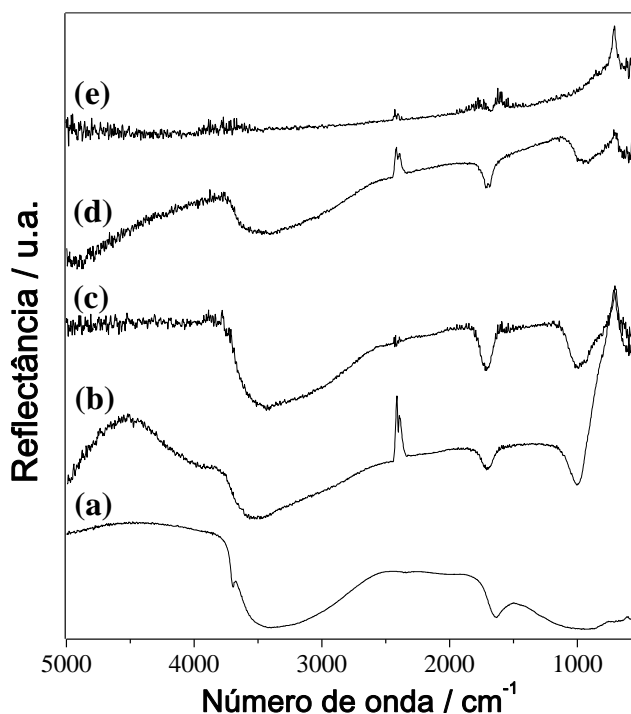


FIGURA 19 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTES ÀS AMOSTRAS (a) TiO_2 -P25, (b) TiO_2 , (c) $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$, (d) $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ E (e) CA

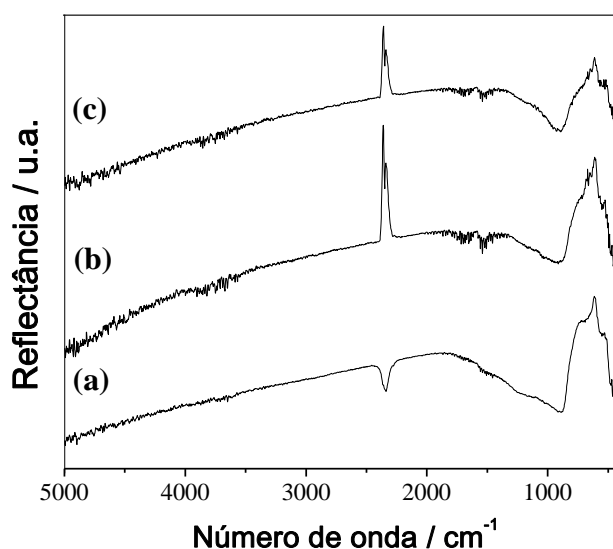


FIGURA 20 - ESPECTROS DE INFRAVERMELHO REFERENTES ÀS AMOSTRAS (a) TiO_2 -900 (b) $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$ E (c) $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$

A banda larga (FIGURA 19) com máximo de absorção situado entre 3369-3498 (cm^{-1}), observada nos espectros das amostras TiO_2 -P25, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, refere-se a uma deformação axial (ν) do grupamento H-O, o que indica a existência de grupamentos hidroxila e água adsorvida quimicamente. Esta

atribuição é coerente com antecedentes da literatura, os quais sugerem a presença deste sinal na faixa compreendida entre 2930 cm^{-1} e 3600 cm^{-1} (LIU *et al.*, 2007; MATOS *et al.*, 2007; KRALCHEVSKA *et al.*, 2012; LUCAS *et al.* 2012; TANG *et al.*, 2013).

Um pico de menor intensidade (FIGURA 19) é observado em uma faixa mais restrita de número de onda ($1631\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$), devido à presença de grupamentos H-O, que podem ser atribuídos à água adsorvida fisicamente e cuja deformação é de natureza angular (δ). Comparativamente, o intervalo de valores deste trabalho se situa entre a faixa de dados das referências consultadas ($1655\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$).

Em todas as amostras, (FIGURA 19) e (FIGURA 20), foi verificada a presença de bandas provenientes da deformação axial e angular do Ti-O situadas entre $457\text{-}563\text{ cm}^{-1}$, o que é coerente com os valores encontrados em alguns estudos similares em que os sinais se localizam entre $400\text{ e }800\text{ cm}^{-1}$.

TABELA 10 - BANDAS CARACTERÍSTICAS (cm^{-1}) DAS AMOSTRAS SINTETIZADAS E DA AMOSTRA COMERCIAL DE $\text{TiO}_2\text{-P25}$ OBTIDAS POR INFRAVERMELHO. ONDE: ν = DEFORMAÇÃO AXIAL; δ = DEFORMAÇÃO ANGULAR

Amostra	Bandas (cm^{-1})		
	$\nu\text{H-O}$	$\delta\text{H-O-H}$	$\delta\text{Ti-O-Ti}$ e $\nu\text{Ti-O}$
$\text{TiO}_2\text{-P25}$	3398	1633	563
TiO_2	3498	1633	482
$\text{TiO}_2\text{-900}$	-	-	462
$\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$	3369	1631	489
$\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$	-	-	457
$\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$	3435	1635	501
$\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$	-	-	470
Liu <i>et al.</i> (2007)	3500	1640	800
Matos <i>et al.</i> (2007)	3200-3600	-	400-800
Kralchevska <i>et al.</i> (2012)	3440, 2930, 2880	1655	645, 621, 580
Lucas <i>et al.</i> (2012)	3400-3370	1625	900-500
Tang <i>et al.</i> (2013)	3600-3100	-	500-700

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia superficial dos fotocatalisadores sintetizados, da amostra comercial de TiO_2 (P25) e de carvão ativado foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, associada à espectrometria de raios X de energia dispersiva

(EDS), técnica que permite confirmar a presença dos elementos químicos majoritários.

A (FIGURA 21) apresenta as imagens, com diferentes graus de magnificação, correspondentes à amostra de CA. Adicionalmente, a (FIGURA 22) apresenta o espectro de energia dispersiva da referida amostra, a qual relaciona a intensidade (u.a.) em função da energia (keV).

A amostra de carvão ativado (FIGURA 21) é caracterizada por irregularidades no tamanho de partícula, mesmo quando submetido ao peneiramento para obtenção de um material mais homogêneo. Há ainda uma irregularidade no formato das partículas e visível porosidade superficial.

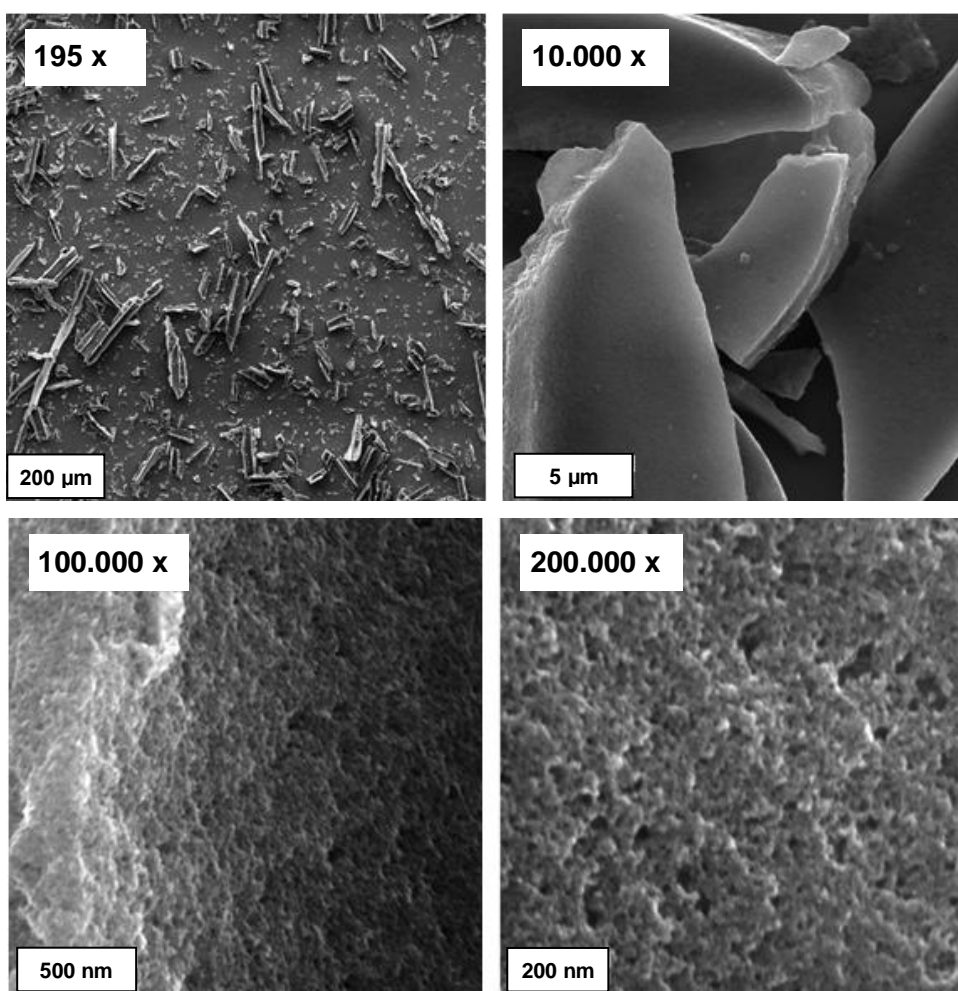


FIGURA 21 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO (CA) DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA

O espectro de energia dispersiva do material carbonáceo (FIGURA 22) confirma a predominância do elemento carbono (C) na amostra, que pode ser verificado pela intensidade relativa apresentada. A figura indicou, secundariamente, a presença de oxigênio (O), enxofre (S), cloro (Cl) e silício (Si). Com exceção deste último elemento, todos são característicos do material, em decorrência da natureza de sua constituição mineral.

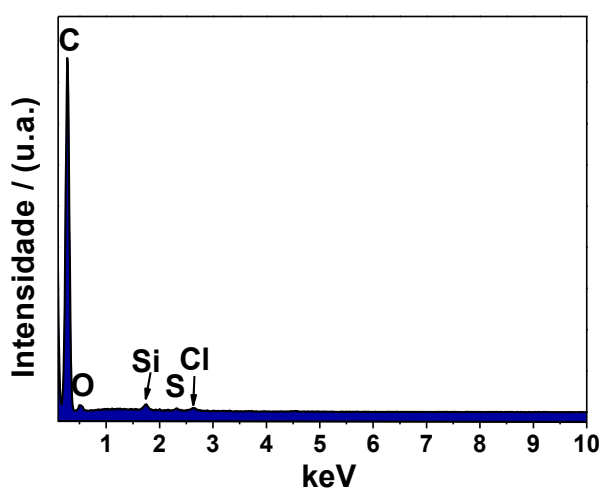


FIGURA 22 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA DE CARVÃO ATIVADO. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), SILÍCIO (Si), ENXOFRE (S) E CLORO (Cl)

As imagens obtidas na caracterização do TiO_2 -P25 são apresentadas na (FIGURA 23), em diferentes graus de magnificação, enquanto que o espectro de energia dispersiva da referida amostra comercial é apresentado na (FIGURA 24).

As imagens da (FIGURA 23) mostram a presença de aglomerados formados por partículas esféricas de TiO_2 , cujo tamanho é relativamente homogêneo, tal como pode ser visto em outros trabalhos da literatura (KRALCHEVSKA *et al.*, 2012; TOBALDI *et al.*, 2013).

Adicionalmente, o espectro de energia dispersiva exibido na (FIGURA 24) confirma a existência de oxigênio (O) e titânio (Ti). A presença de carbono (C) se deve à fita constituída desse material, empregada como suporte da amostra.

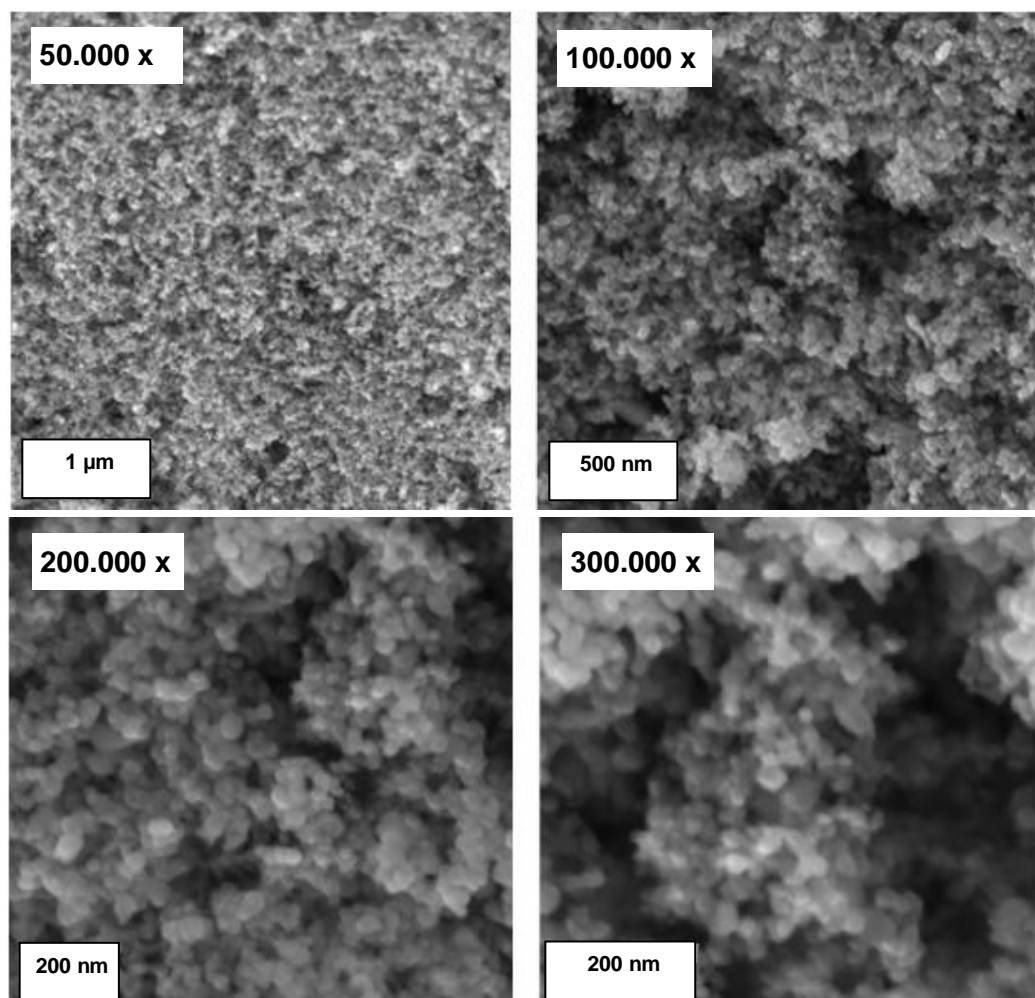


FIGURA 23 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA COMERCIAL TiO₂-P25 DEPOSITADA EM FITA DE CARBONO

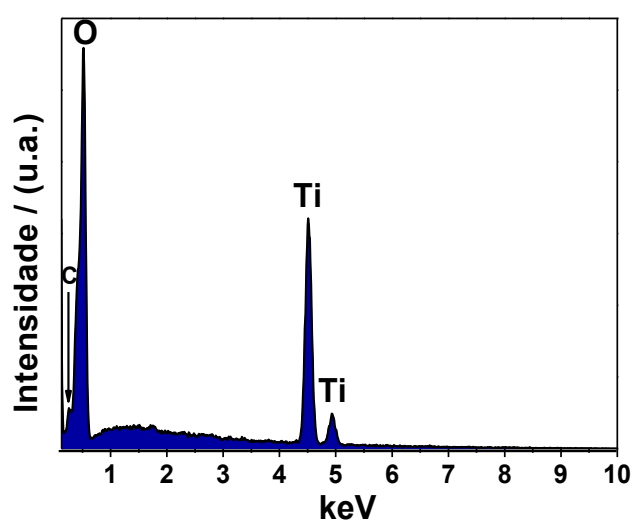


FIGURA 24 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO₂-P25. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O) E Ti (TITÂNIO)

As imagens obtidas na caracterização das nanopartículas de TiO_2 (FIGURA 25) mostram a presença de aglomerados compactos de dióxido de titânio, formado por partículas extremamente pequenas. Embora o reduzido tamanho dificulte a observação individual das partículas, a imagem sugere tamanhos bem mais reduzidos do que o observado nas partículas da amostra comercial (TiO_2 -P25). Dessa forma, os resultados estão de acordo com os observados na análise por *XDR*, que sugeriu a presença de partículas de tamanho bastante reduzido.

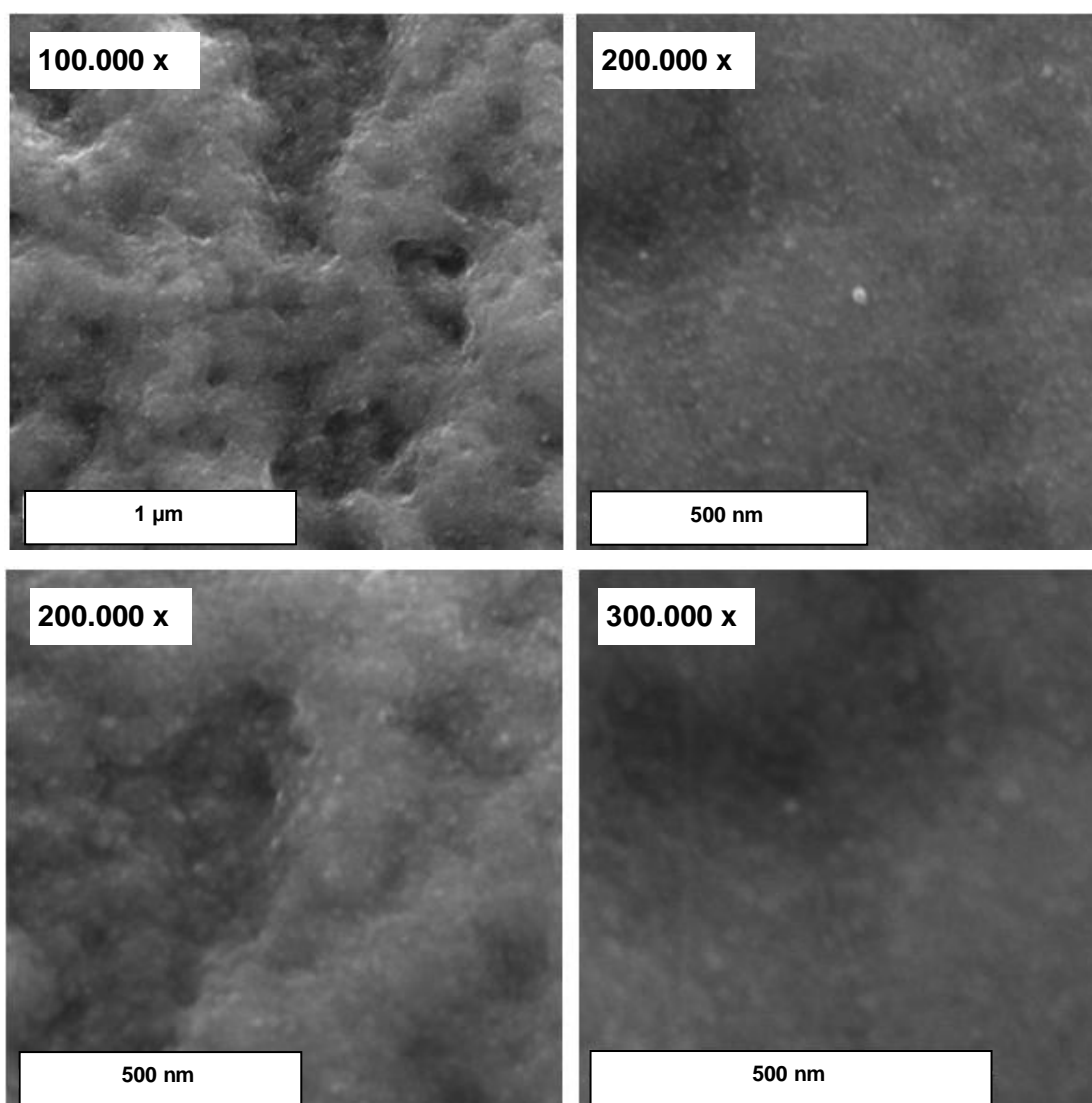


FIGURA 25 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO_2 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO E EM FITA DE CARBONO

O respectivo espectro de energia dispersiva (FIGURA 26) confirma a presença de Ti (titânio) e O (oxigênio) como elementos majoritários e revela a presença de componentes secundários decorrentes do substrato empregado na elaboração das imagens: Si e C (silício e carbono) e do ácido clorídrico empregado na síntese das nanopartículas: cloro (Cl).

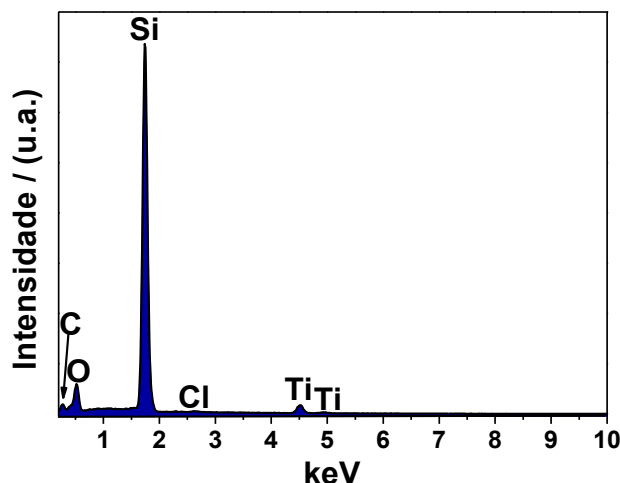


FIGURA 26 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2 . OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO), Cl (CLORO) E Ti (TITÂNIO)

As imagens obtidas na caracterização da amostra TiO_2 -900 são apresentadas na (FIGURA 27), mostrando uma morfologia diferente da observada na análise do material não pirolisado (FIGURA 25). Neste caso, partículas com diâmetros entre 94 e 277 nm foram observados, o que é usual em materiais deste tipo submetidos a elevadas temperaturas de pirólise (COSTA, 2011). Adicionalmente, observa-se nas imagens que a forma das partículas não é esférica, apresentando lados predominantemente assimétricos.

O espectro de energia dispersiva da referida amostra (FIGURA 28) confirma a presença de Ti (titânio) e O (oxigênio) como elementos majoritários.

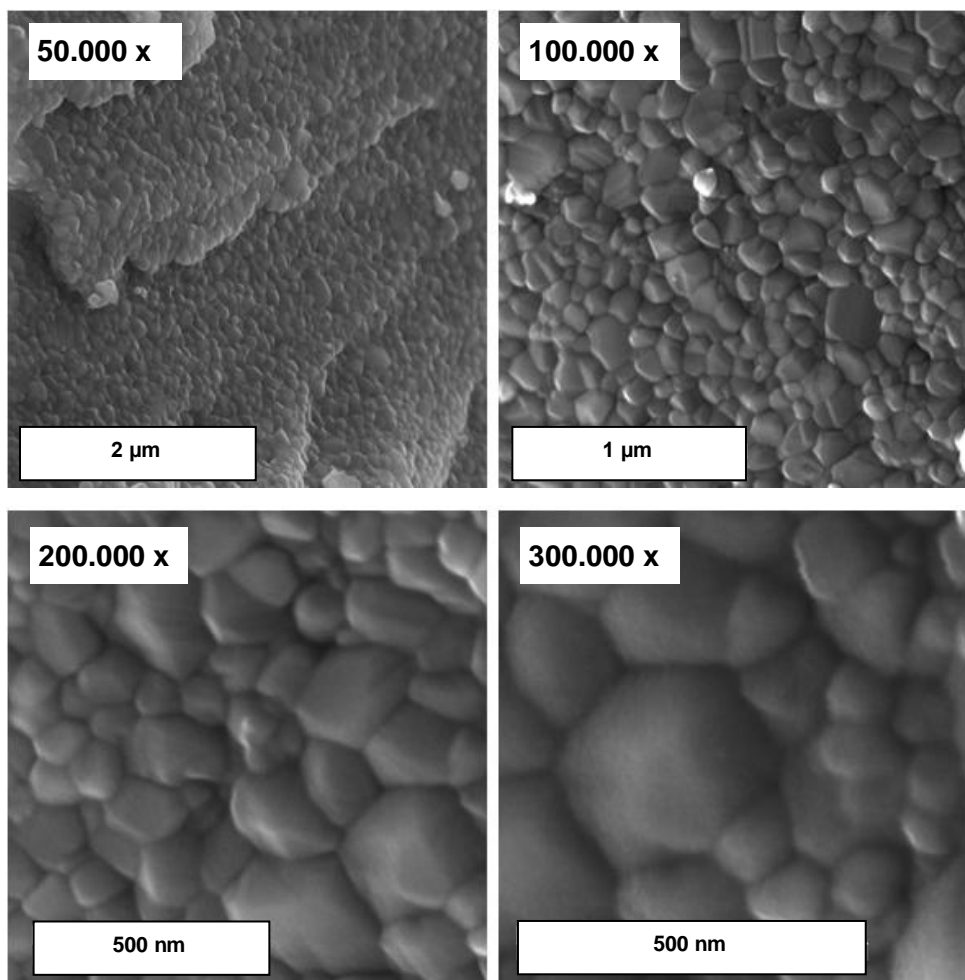


FIGURA 27 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA TiO_2 -900 DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO E EM FITA DE CARBONO

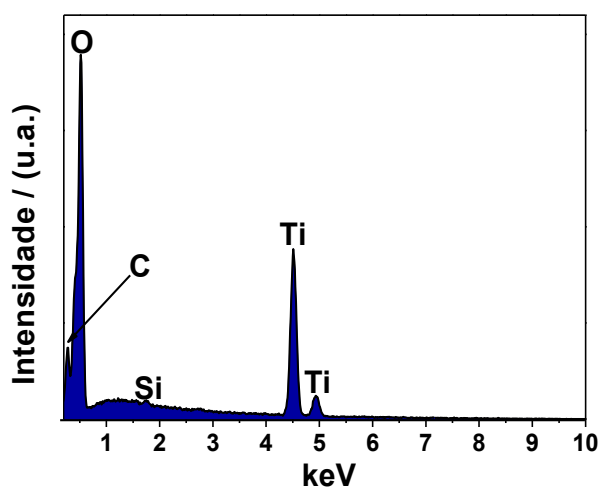
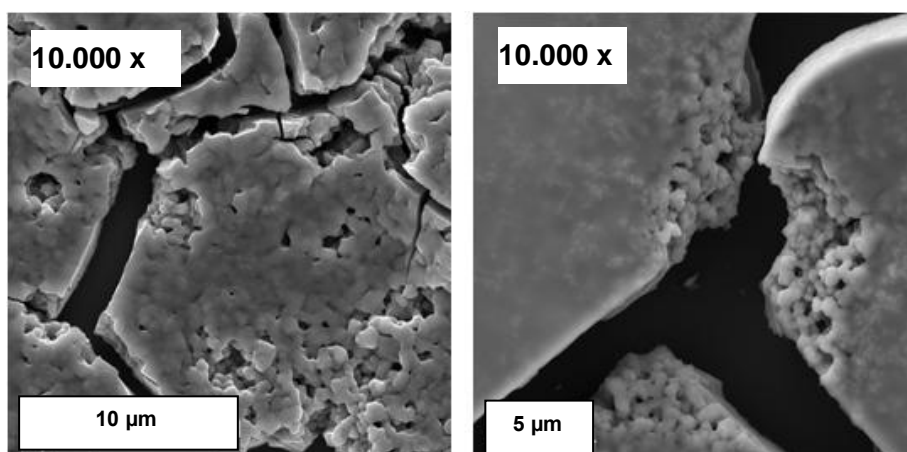


FIGURA 28 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA TiO_2 -900. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO) E Ti (TITÂNIO)

As imagens obtidas na caracterização microscópica do nanocompósito $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ mostram aglomerados constituídos de TiO_2 . Esses agrupamentos se mostram compactos, com algumas fissuras bem evidentes nas primeiras imagens (FIGURA 29). O espectro de energia dispersiva (FIGURA 30) confirma a existência de carbono (C), oxigênio (O) e titânio (Ti), além de silício (Si) proveniente do substrato e cloro (Cl), oriundo da síntese dos nanocompósitos.

Nas imagens da amostra pirolisada $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$ (FIGURA 31) se observa que as nanopartículas de dióxido de titânio foram depositadas com sucesso na superfície do CA, recobrindo boa parte da matriz carbonácea. As imagens também mostram que com partículas de tamanhos maiores, é nítida a diferença de morfologia comparada ao observado no material não calcinado (FIGURA 29). Os grânulos maiores de TiO_2 permitiram uma clara diferenciação com a matriz de carvão ativado, sendo possível a visualização dos poros que caracterizam este material. O espectro de energia dispersiva (FIGURA 32) confirma a existência de carbono (C), oxigênio (O) e titânio (Ti), além de silício proveniente do substrato e cloro (Cl) oriundo da síntese dos nanocompósitos.



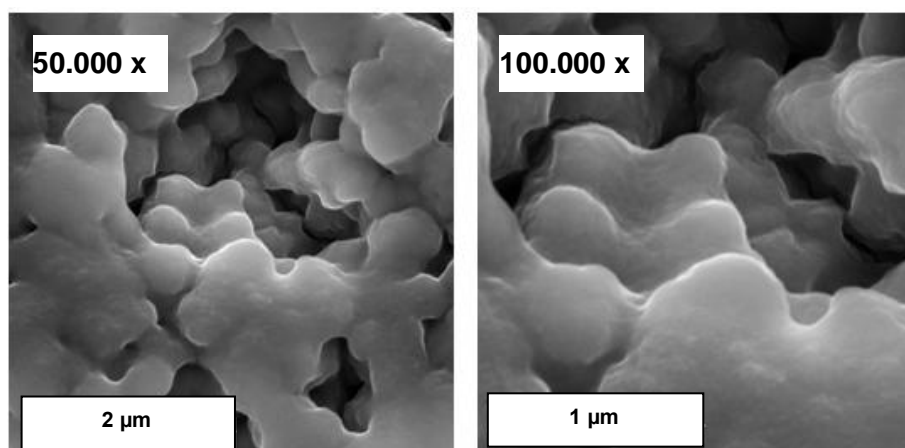


FIGURA 29 – IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO

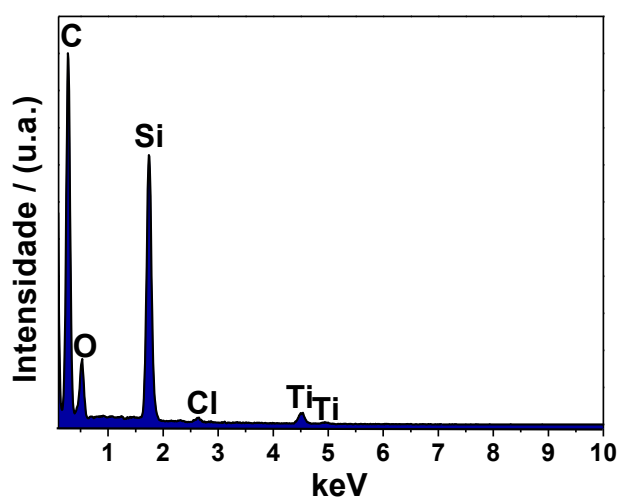


FIGURA 30 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO), CLORO (Cl) E Ti (TITÂNIO)

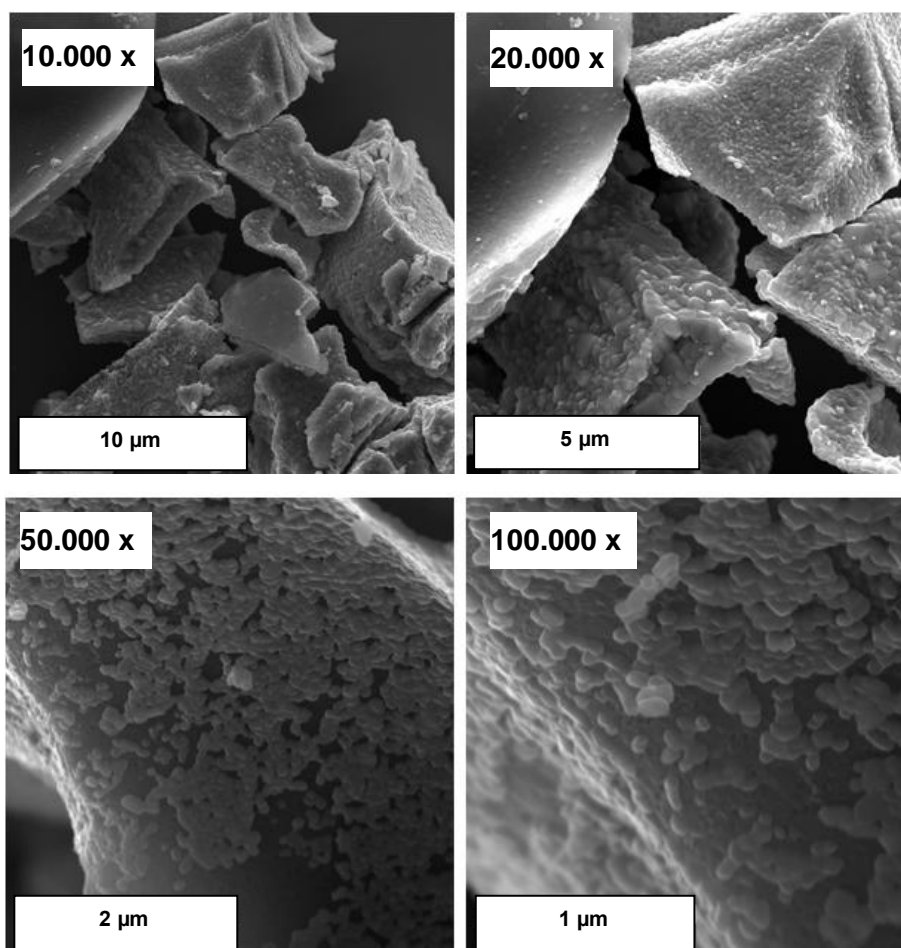


FIGURA 31 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO

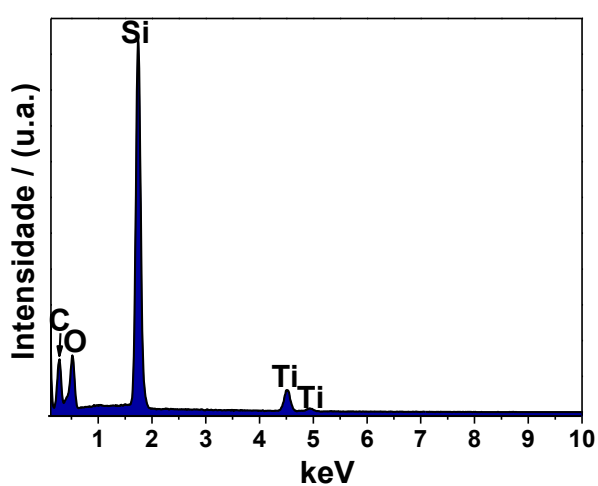


FIGURA 32 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), Si (SILÍCIO) E Ti (TITÂNIO)

Todas as imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ mostram que as nanopartículas de dióxido de titânio foram depositadas com sucesso na superfície do CA (FIGURA 33). As imagens também indicam um pequeno tamanho de partícula de TiO_2 , tal como observado na amostra da (FIGURA 25). O espectro de energia dispersiva (FIGURA 34) confirma a presença de Ti (titânio), O (oxigênio) e C (carbono) na amostra, além da presença de Cl (cloro), provenientes do ácido clorídrico empregado na síntese.

As imagens obtidas na caracterização da amostra $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ são mostradas na (FIGURA 35), cuja apresentação se dá em diferentes graus de magnificação. Adicionalmente, a (FIGURA 36) exibe o espectro de energia dispersiva da referida amostra pirolisada, a qual relaciona a intensidade (u.a.) em função da energia (keV).

As imagens da amostra pirolisada $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ permitem diferenciar facilmente o dióxido de titânio do carvão ativado, devido ao recobrimento não uniforme de sua superfície (FIGURA 35). É interessante salientar que, além do recobrimento superficial, observa-se TiO_2 no interior dos poros do material carbonáceo. Altas temperaturas promovem a formação de rutilo bem como o aumento do tamanho de partícula e aglomeração, nesse caso, as características do nanocompósito pirolisado estão de acordo com o reportado na literatura (XUE *et al.*, 2011).

O espectro de energia dispersiva (FIGURA 36) confirma a existência de carbono (C), oxigênio (O) e titânio (Ti), além de silício (Si) proveniente do substrato.

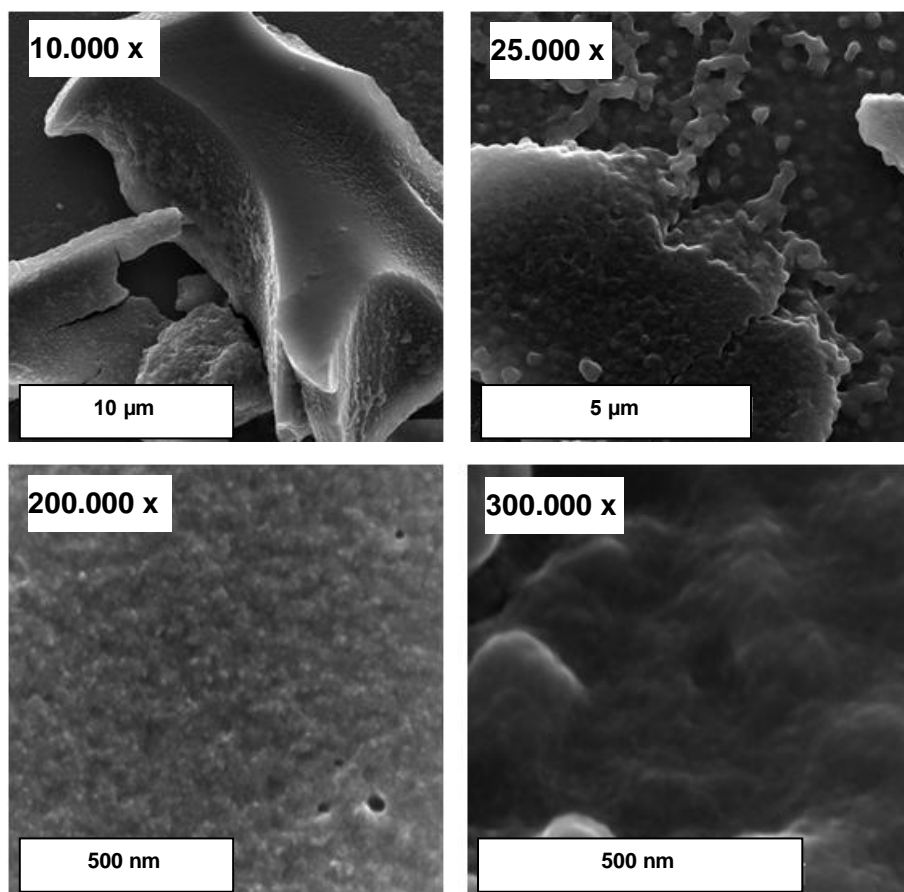


FIGURA 33 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES À AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO

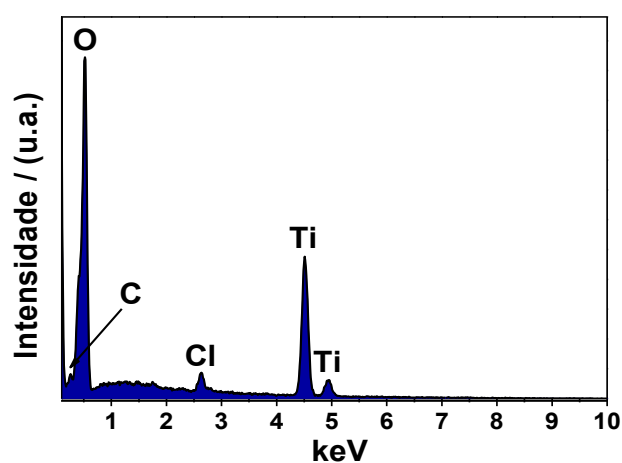


FIGURA 34 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), CLORO (Cl) E Ti (TITÂNIO)

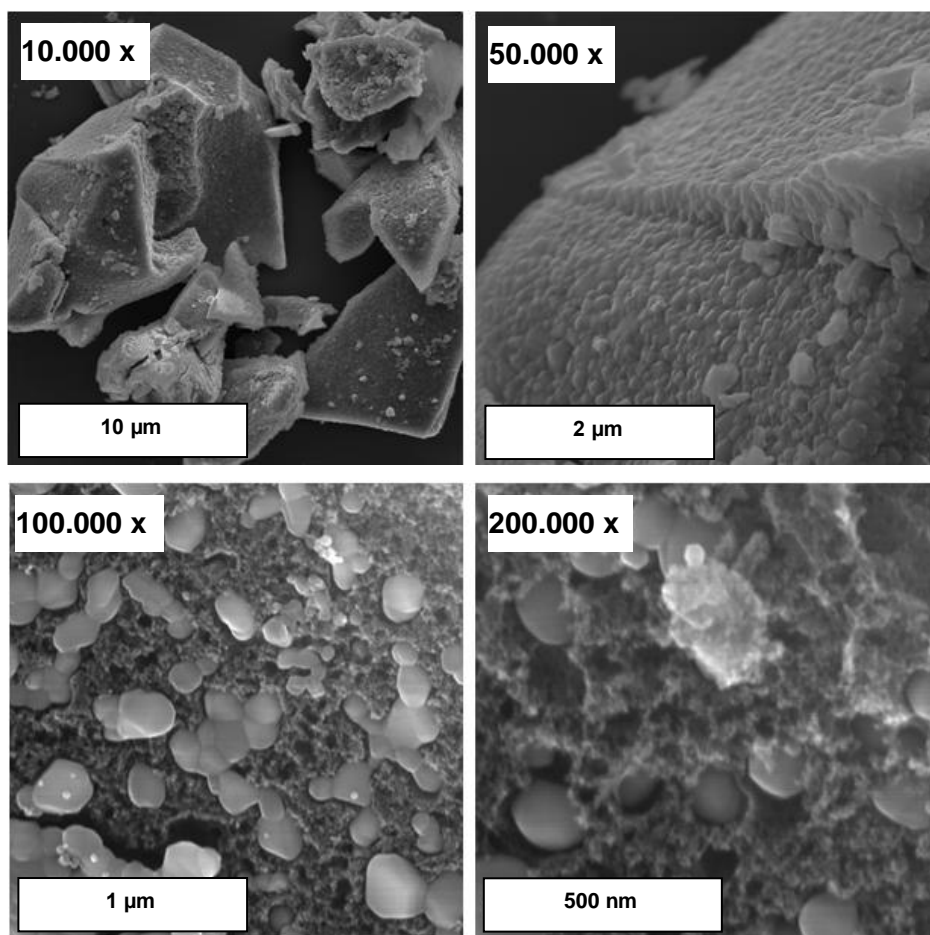


FIGURA 35 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, EM DIFERENTES GRAUS DE MAGNIFICAÇÃO, REFERENTES A AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ DISPERSA EM SUPERFÍCIE DE SILÍCIO

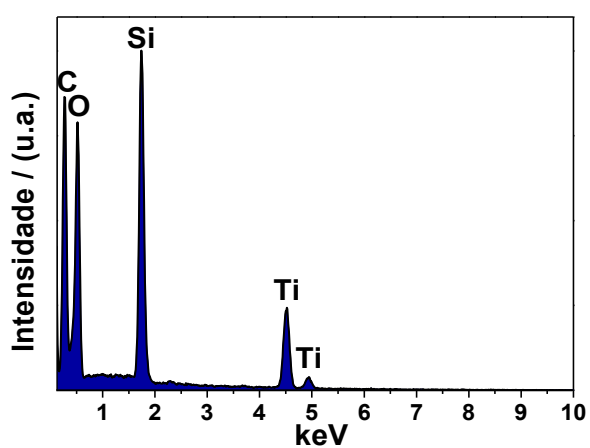


FIGURA 36 - ESPECTRO DE ENERGIA DISPERSIVA CARACTERÍSTICO DA AMOSTRA $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$. OS SÍMBOLOS SÃO RELATIVOS À PRESENÇA DOS ELEMENTOS CARBONO (C), OXIGÊNIO (O), SILÍCIO (Si) E Ti (TITÂNIO)

5.1.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

As energias de *band-gap* óptico foram estimadas para os catalisadores TiO₂-P25, TiO₂, TiO₂/CA-11,4 e TiO₂/CA-18,0, com base nos respectivos espectros de UV-VIS e o modelo Kubelka–Munk (FIGURA 37).

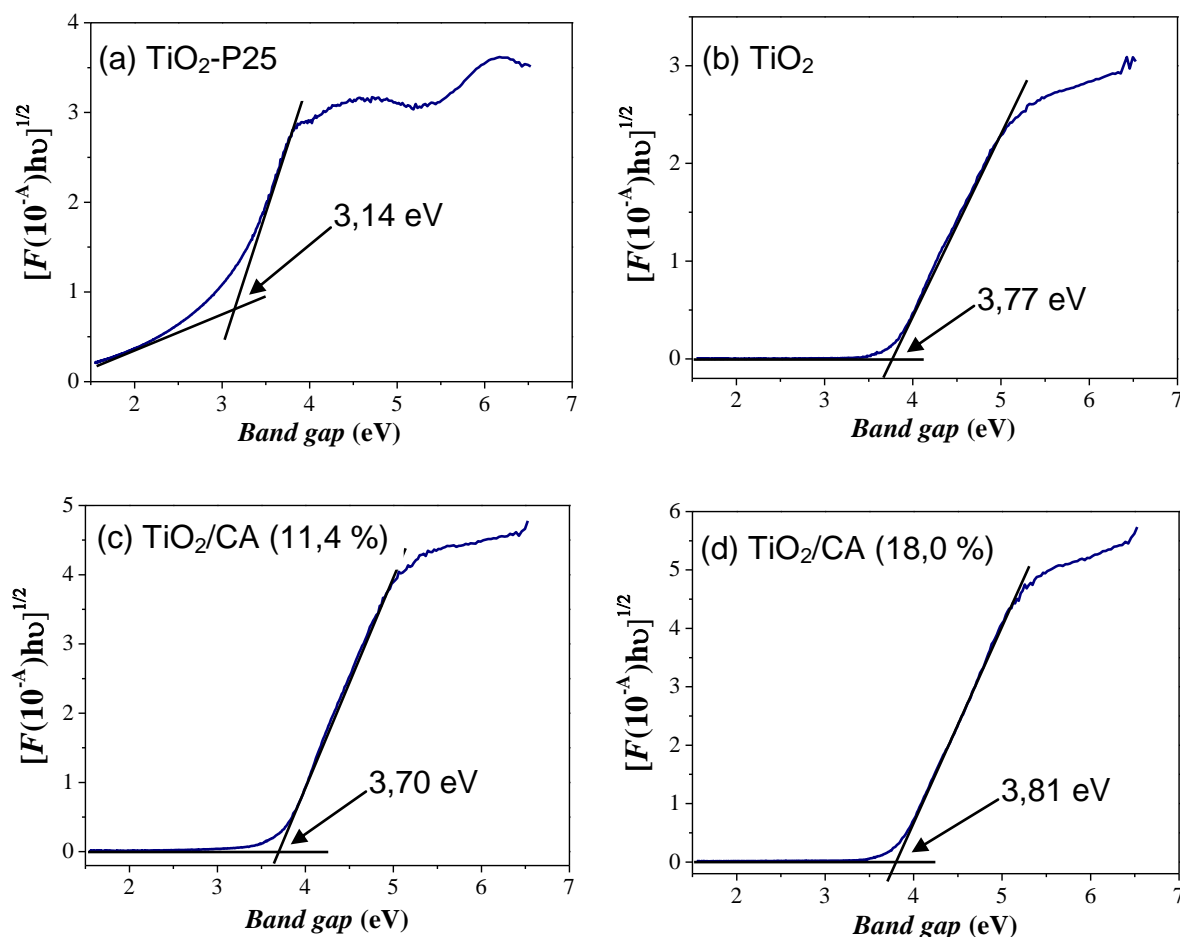


FIGURA 37 - REPRESENTAÇÃO DO *BAND-GAP* ÓPTICO A PARTIR DOS ESPECTROS UV-VIS DAS AMOSTRAS (a) TiO₂-P25, (b) TiO₂, (c) TiO₂/CA-11,4 E (d) TiO₂/CA-18,0. AS SETAS INDICAM O *BAND-GAP* ÓPTICO ONDE HÁ O CRUZAMENTO DAS LINHAS TANGENTES

Conhecidamente, o *band-gap* refere-se à energia necessária para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução, dessa forma, ativando o catalisador com uma fonte luminosa adequada (de comprimento de onda compatível com o mesmo) (NOGUEIRA e JARDIM, 1998). Assim, a estimativa

da energia de *band-gap* de cada amostra permite o conhecimento da natureza de cada catalisador, em relação à energia necessária para sua ativação.

Os resultados indicam que a amostra de TiO₂-P25 apresenta um valor de *band-gap* da ordem de 3,14 eV, valor bastante similar ao relatado na literatura (LIU, CUI e ZHANG, 2005). Por outro lado, todos os materiais sintetizados (TiO₂: 3,77 eV; TiO₂/CA-11,4: 3,70 eV; TiO₂/CA-18,0: 3,81 eV) apresentaram valores mais elevados (*blue-shift*), em decorrência do menor tamanho de partícula. Usualmente, este fenômeno ocorre quando o tamanho da partícula se torna menor do que o valor do raio de Bohr, o que implica efeitos quânticos associados aos portadores de carga (TAN *et al.*, 2005).

5.1.7 Comentários sobre a caracterização dos materiais

O método sol-gel permitiu o preparo de nanopartículas de TiO₂ em fase essencialmente anatase e bruquita, com tamanho de partícula bastante menor ao do TiO₂ comercial (Degussa P25) utilizado como padrão de comparação. Trata-se de uma observação importante, em razão da relevância deste parâmetro na ocorrência de processos superficiais e, conseqüentemente, na eficiência dos processos de fotocatalise.

A adição de carvão ativado (CA) no processo de síntese permite a formação de nanocompósitos TiO₂/CA, nos quais se observa uma desorganização que sugere um contato íntimo entre matriz (CA) e modificador (TiO₂). Este tipo de interação pode favorecer a manifestação dos efeitos sinérgicos diante desta associação.

Como esperado, o processo de pirólise favorece o surgimento da fase rutilo, ao mesmo tempo em que contribui com a formação de partículas de tamanho significativamente maior.

5.2 FERRAMENTAS PARA CONTROLE ANALÍTICO DOS PROCESSOS

5.2.1 Determinação de estrogênios por espectroscopia de fluorescência molecular

Em função da necessidade de se contar com uma ferramenta analítica rápida, principalmente para a realização de análises de rotina, estudos sistemáticos foram realizados para avaliar o potencial da espectroscopia de fluorescência molecular como ferramenta de controle analítico nos estudos de degradação dos estrogênios E2 e EE2.

De acordo com Skoog, Holler e Nieman (2002), a fluorescência mais intensa e mais útil é encontrada em estruturas que contêm grupos funcionais aromáticos. A maioria dos hidrocarbonetos aromáticos que não apresentam substituição, fluorescem em solução, ocorrendo um aumento da eficiência quântica de acordo com o maior número de anéis e graus de condensação. Neste caso, os hormônios E2 e EE2 se ajustam a essas características e permitem sua análise por espectroscopia de fluorescência molecular.

Em geral, a intensidade de fluorescência é dependente da natureza do solvente, principalmente em função das mudanças provocadas na viscosidade (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002). Assim, estudos preliminares foram conduzidos para avaliar o efeito da presença de acetonitrila na intensidade de fluorescência de E2 e EE2 em solução aquosa. Neste estudo foi observado que a adição de acetonitrila aumenta a intensidade do sinal de fluorescência, mesmo provocando diluição das amostras. Sendo assim, a proporção de ACN:água de 1,0 mL:1,5 mL, respectivamente, foi definida para avaliações posteriores.

Nestas condições, os espectros de fluorescência de ambos os hormônios (FIGURA 38) apresentaram características muito semelhantes o que é coerente com os resultados encontrados na literatura (Liu, Wu e Deng, 2003) onde $\lambda_{em(máx)} = 305$ nm (comprimento de onda de emissão de intensidade máxima) e $\lambda_{ex(máx)} = 280$ nm (comprimento de onda de excitação de intensidade máxima).

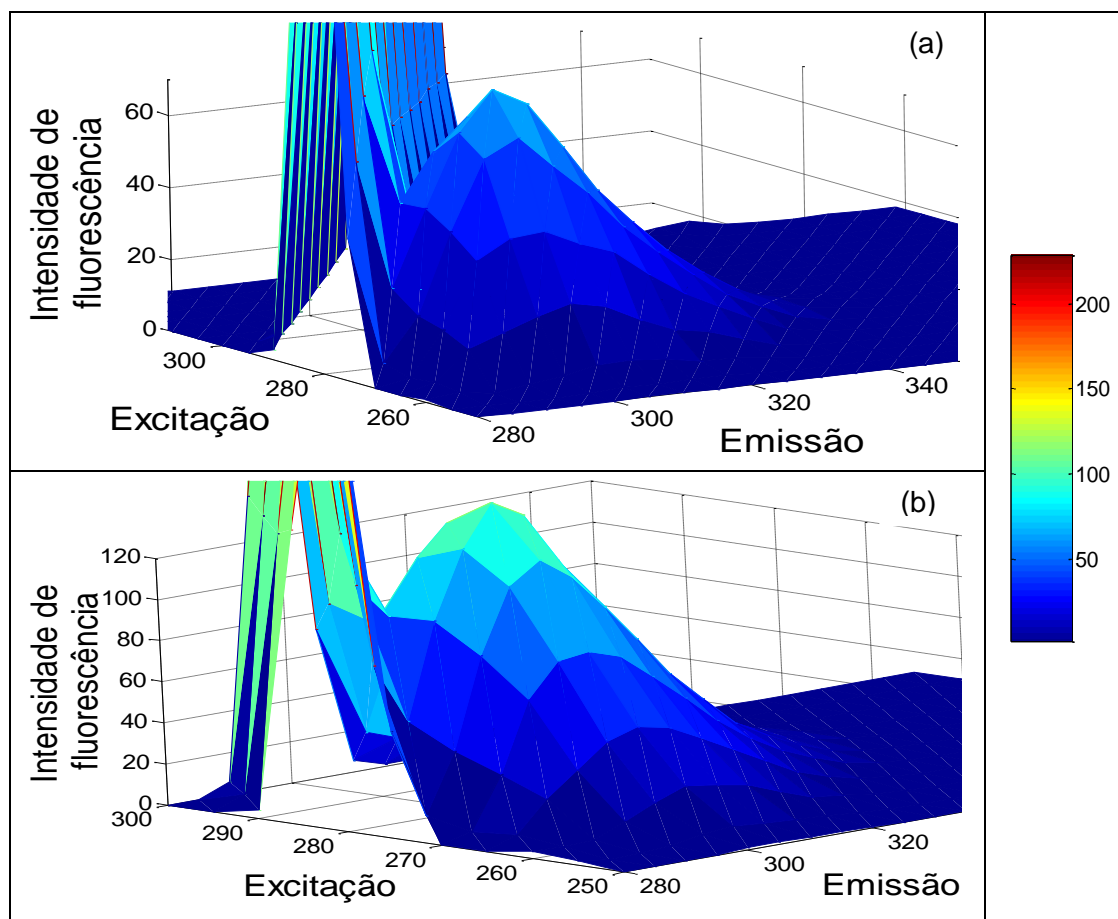


FIGURA 38 - ESPECTROS NO MODO FLUORESCÊNCIA EM 3D TÍPICOS PARA OS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2, AMBOS NA CONCENTRAÇÃO DE $0,6 \text{ mg L}^{-1}$. A FIGURA RELACIONA A INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA (u.a.) EM FUNÇÃO DOS COMPRIMENTOS DE ONDA DE EXCITAÇÃO (nm) E EMISSÃO (nm) ONDE FORAM DETECTADOS PICOS DE INTERESSE. A LEITURA DAS AMOSTRAS FOI FEITA EM ACN:ÁGUA NA PROPORÇÃO 1,0 mL:1,5 mL

As curvas analíticas para ambos os estrogênios foram elaboradas na faixa de concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ (triplicata), observando-se relações lineares entre a intensidade de fluorescência e a concentração dos estrogênios, com coeficientes de correlação (R^2) superiores a 0,99 (FIGURA 39).

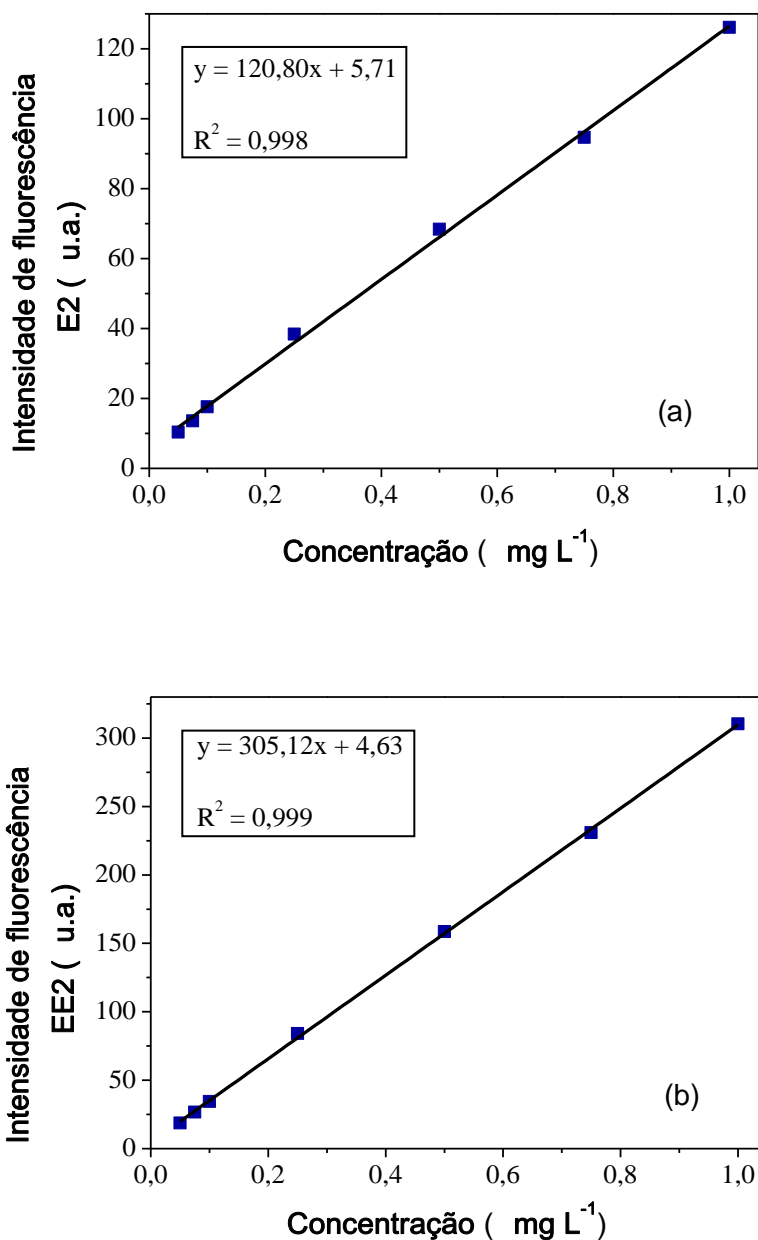


FIGURA 39 - CURVAS ANALÍTICAS MÉDIAS ($n = 7$) REFERENTES AOS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2 OBTIDAS EM TRIPLICATA POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR. OS *INSERTS* SÃO RELATIVOS ÀS EQUAÇÕES DA RETA ($y = ax + b$) E AOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2). A LEITURA DAS AMOSTRAS FOI FEITA EM ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL); VELOCIDADE DE VARREDURA DE 2400 nm min⁻¹; FLUORESCÊNCIA NO MODO 3D; $\lambda_{em(máx)} = 305$ nm e $\lambda_{ex(máx)} = 280$ nm

5.2.2 Determinação cromatográfica de estrogênios por HPLC-DAD

Inicialmente, um método cromatográfico foi estabelecido pelo grupo de pesquisa para a determinação dos estrogênios em estudo (LIZ, 2013), utilizando-se

cromatografia em fase líquida de alta eficiência com detecção UV (197 nm). O método envolve o uso de coluna de sílica C18 e eluição isocrática com fase móvel constituída de ACN/H₂O (1:1), condição que permite adequada resolução dos estrogênios em um tempo de corrida de até 12 min.

Um cromatograma típico de ambos os estrogênios (E2 e EE2) é apresentado na (FIGURA 40), que mostra um perfil coerente com os antecedentes da literatura consultada (VERBINNEN, NUNES e VIEIRA, 2010).

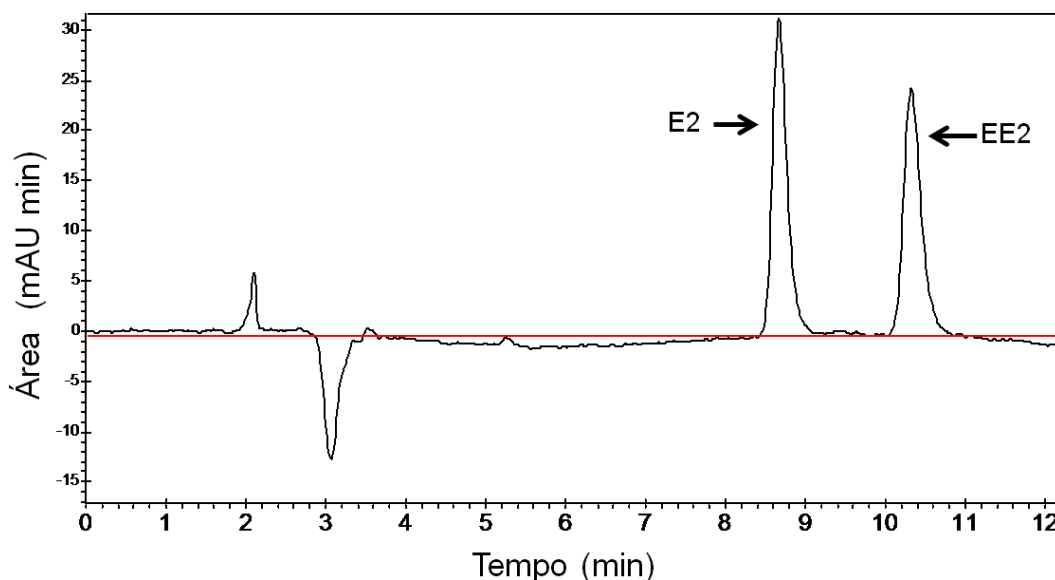


FIGURA 40 - CROMATOGRAMA TÍPICO DOS ESTROGÊNIOS E2 E EE2 DILUÍDOS EM ÁGUA NA CONCENTRAÇÃO DE 1,0 mg L⁻¹

Curvas analíticas foram elaboradas para ambos os estrogênios, relacionando a área integrada dos picos (mAU min) em função da concentração (mg L⁻¹), cobrindo-se a faixa de concentração de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹, obtendo-se coeficientes de correlação (R²) superiores a 0,99 (FIGURA 41).

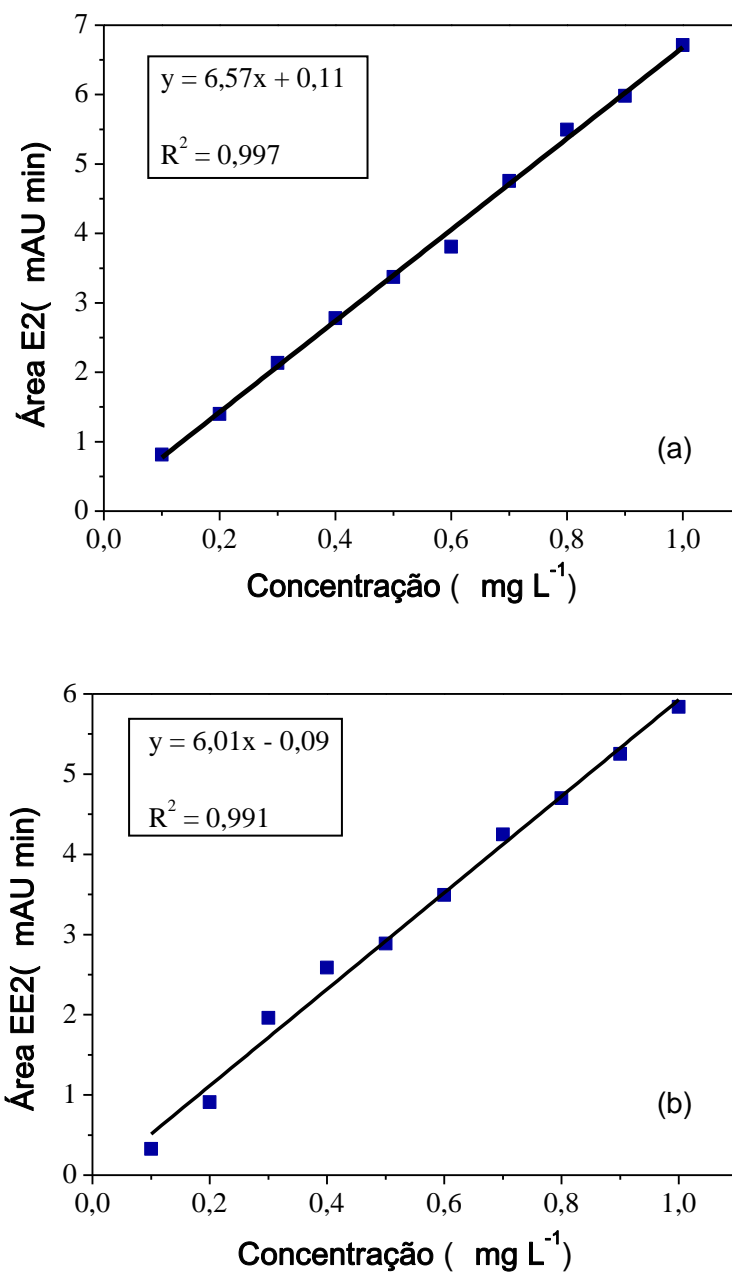


FIGURA 41 - CURVAS ANALÍTICAS MÉDIAS ($n = 10$) REFERENTES AOS ESTROGÊNIOS (a) E2 E (b) EE2 OBTIDAS EM DUPLICATA POR *HPLC/DAD* (197 nm). OS *INSERTS* SÃO RELATIVOS ÀS EQUAÇÕES DA RETA ($y = ax + b$) E AOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2). O SOLVENTE EMPREGADO NA DILUIÇÃO DE CADA CONCENTRAÇÃO FOI O METANOL E AS CONDIÇÕES DE LEITURA DAS AMOSTRAS FORAM: 50 μ L DE INJEÇÃO AMOSTRA; FÁSE MÓVEL CONSTITUÍDA DE ACN:ÁGUA (1:1); VAZÃO DE 0,8 mL min⁻¹; TEMPERATURA DA COLUNA: 30 \pm 2° C

5.3 TRATAMENTO FOTOCATALÍTICO

5.3.1 Estudos preliminares

O processo fotocatalítico foi inicialmente estudado por um sistema de planejamento fatorial de experimentos (2^2), objetivando avaliar-se o efeito do pH e da concentração de fotocatalisador comercial ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) na eficiência de degradação do processo frente aos estrogênios em estudo ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$), em um tempo de reação de 2 min. Ambas as variáveis (pH e concentração de fotocatalisador) foram escolhidas em função de serem parâmetros de relevância nos processos de degradação de estrogênios.

Os resultados (TABELA 11) indicam que nenhuma das variáveis avaliadas influencia na degradação de E2, nos níveis selecionados para o estudo. Por outro lado, a degradação de EE2 é fortemente influenciada pelo pH (efeito de 10,8) e pela concentração de fotocatalisador (efeito de 5,6), o que implica em favorecimento do processo de degradação quando estas variáveis se encontram no nível superior (condições do experimento 4, com degradação de aproximadamente 93 %).

TABELA 11 - PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 , COM PONTO CENTRAL EM TRIPLICATA, EMPREGADO PARA AVALIAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS EFEITOS DE pH E CONCENTRAÇÃO DE $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (mg L^{-1}) NA REMOÇÃO DE E2 E EE2. (ESTROGÊNIOS: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; 0,2 L; UV-A; RESPOSTA: % DE DEGRADAÇÃO DE ESTROGÊNIOS EM 2 MINUTOS DE TRATAMENTO)

Experimento	pH	$[\text{TiO}_2\text{-P25}]$ mg L^{-1}	pH x $[\text{TiO}_2\text{-P25}]$	Resposta (%) E2	Resposta (%) EE2
1	4 (-)	125 (-)	+	95,1	76,4
2	8 (+)	125 (-)	-	97,9	93,1
3	4 (-)	375 (+)	-	97,6	87,9
4	8 (+)	375 (+)	+	96,0	92,7
5	6 (0)	250 (0)	0	97,6	96,3
6	6 (0)	250 (0)	0	96,1	98,0
7	6 (0)	250 (0)	0	97,0	95,6
				E2	EE2
s: Estimativa do desvio padrão (triplicata do ponto central)				0,7	1,2
$t_{(95\%)}:$ Coeficiente de Student				4,3	4,3
s x t				3,3	5,2
Efeitos principais				E2	EE2
pH				0,6	10,8
$[\text{TiO}_2\text{-P25}] \text{ mg L}^{-1}$				0,3	5,6
Efeitos de segunda ordem				E2	EE2
pH x $[\text{TiO}_2\text{-P25}] \text{ mg L}^{-1}$				-2,2	6,0

Em geral, o aumento da concentração de fotocatalisador no meio reacional promove a melhora na degradação do poluente de interesse. Embora, maiores quantidades de semicondutor também possam acarretar em decréscimo de remoção, em função do espalhamento da luz e efeito de blindagem (AYATI *et al.*, 2014). Adicionalmente, é difícil uma análise comparativa sobre o efeito da concentração de fotocatalisador, uma vez que os antecedentes da literatura indicam valores muito variáveis, usualmente entre 150 e 2500 mg L⁻¹ (CHEN e REY, 1999), assim como diferenças na potência da fonte luminosa e na geometria dos reatores.

Por sua vez, estima-se que o pH exerça um importante efeito na eficiência da fotocatalise, principalmente em função de comandar a distribuição de cargas na superfície do fotocatalisador e o equilíbrio de protonação/desprotonação dos substratos. Dessa maneira, o pH tem grande influência no processo de adsorção, considerado como etapa preliminar da degradação fotocatalítica.

Conhecidamente, a degradação de EE2 é dependente do pH, dessa maneira, muitos trabalhos estudaram o efeito desse parâmetro, reportando que as taxas mais altas de remoção ocorrem em valores de pH mais elevados (SUN *et al.*, 2010), em função da presença de maior concentração de íon hidroxila disponível para a formação de radical hidroxila (LIN *et al.*, 2011). Cabe ressaltar, no entanto, que o TiO₂-P25 (Degussa) apresenta ponto de carga zero (pH_{CZ}) em valores de pH de aproximadamente 6,3, o que faz com que a superfície das partículas fique negativamente carregada em valores maiores de pH. Por sua vez, os estrogênios apresentam valor de pKa da ordem de 10 (HO- fenólico), o que implica na sua existência na forma negativamente carregada em valores de pH superiores a 10 (LIN *et al.*, 2011).

Com base nestes argumentos é possível supor uma eficiência de degradação minimizada em pH maior que 10, em razão da repulsão entre a forma aniônica do grupo fenólico e a superfície negativamente carregada do fotocatalisador desfavorecer a adsorção preliminar. No entanto, a relação entre espécies dissociadas e a superfície do catalisador é uma avaliação apenas aproximada, em decorrência de o princípio ser válido somente para espécies em solução aquosa (CARP, HUISMAN e RELLER, 2004).

Adicionalmente, uma menor eficiência de degradação pode ser observada em meio ácido nos processos fotocatalíticos assistidos por TiO₂-P25 (Degussa), em razão da protonação favorecer a dispersão das formas anatase e rutilo, o que

minimiza o efeito sinérgico característico entre estas fases cristalinas (LIN *et al.*, 2011).

Contudo, é importante salientar que em estudos de degradação envolvendo espécies fenólicas, um efeito pouco significativo do pH foi observado por Silva *et al.* (2007) entre os valores 3,5 e 8,0.

Todas as considerações anteriores dizem respeito ao efeito isolado do pH e da concentração de fotocatalisador. Entretanto, um importante efeito de segunda ordem entre estas variáveis foi observado na degradação de EE2, o que faz com que elevada taxa de degradação tenha sido também observada nas condições do experimento 2 (aproximadamente 93 %), que envolve o uso da menor massa de fotocatalisador (TABELA 11).

A representação geométrica do efeito de interação na degradação de EE2 (FIGURA 42) indica que o efeito do pH se manifesta principalmente quando a menor massa de fotocatalisador é usada. Caso contrário, o efeito do pH se mostra menos significativo, o que implica que melhor eficiência de degradação pode ser alcançada em ambos os valores de pH, desde que a massa de fotocatalisador seja aumentada.

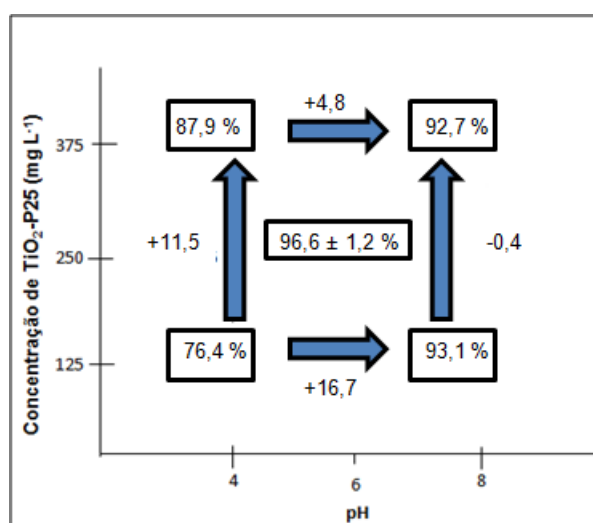


FIGURA 42 - REPRESENTAÇÃO GEOMÉTRICA DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^2 UTILIZADO PARA ESTUDO DO EFEITO DOS PARÂMETROS DE MAIOR RELEVÂNCIA (pH E CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR) NA REMOÇÃO FOTOCATALÍTICA DO ESTROGÊNIO EE2 (CONCENTRAÇÃO DE EE2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$; VOLUME: $0,2 \text{ L}$; RESPOSTA: % DE DEGRADAÇÃO EM 2 MINUTOS DE TRATAMENTO)

Desconsiderando-se as diferenças provocadas pelo efeito de interação na degradação de EE2, praticamente todas as condições experimentais avaliadas permitem uma eficiência de degradação superior a 90 %, em apenas 2 min de tratamento. Esta elevada eficiência de degradação é característica do TiO₂-P25 (Degussa), sendo atribuída ao efeito sinérgico provocado pela presença de nanocristalitos de rutilo dispersos na matriz de anatase. Nestas condições, sugere-se que a fase rutilo seja preferencialmente ativada pela radiação, produzindo pares elétron-vacância que dificilmente recombina, em decorrência da transferência de elétrons da banda de condução da fase rutilo para a fase anatase.

Muitos trabalhos relatam uma maior facilidade na degradação microbológica do hormônio natural E2, quando comparado à sua versão sintética EE2 (COLEMAN *et al.*, 2004; PUMA *et al.*, 2010), o que normalmente é atribuído à presença do grupo etinil na posição 17 do composto sintético (ARIS, SHAMSUDDIN e PRAVEENA, 2014). Entretanto, grande parte dos agentes oxidantes formados durante o processo de fotocatalise apresenta baixa seletividade, o que explica as semelhanças observadas na degradação de ambos os estrogênios.

Baseado nos resultados antes discutidos, as condições do ponto central (pH: 6 e concentração de catalisador TiO₂-P25: 250 mg L⁻¹) foram selecionadas para a realização de estudos subsequentes, basicamente em função desta condição permitir taxas de degradação maiores que 90 %, envolver um pH mais próximo da neutralidade e o uso de uma maior concentração de catalisador, o que favorece a degradação.

5.3.2 Potencial de degradação de misturas mecânicas entre TiO₂-P25 (Degussa) e carvão ativado

Estudos de remoção de estrogênios (E2 e EE2) foram realizados na presença de misturas mecânicas de TiO₂-P25 e carvão ativado, em decorrência de muitos trabalhos relatarem um melhora na atividade catalítica através dessa associação simplificada (MATOS, LAINE e HERRMANN, 2001; ARAÑA *et al.*, 2003; CHEN, LIM e OH, 2007; MATOS *et al.*, 2007).

O efeito sinérgico descrito por estes estudos é relacionado com a criação de uma interface comum entre o carvão ativado e o dióxido de titânio, levando à adsorção e à consequente aproximação da molécula de interesse (contaminante) para a superfície do semicondutor, o que favorece a sua degradação (PUMA *et al.*, 2008).

Os resultados apresentados na (FIGURA 43) mostram, inicialmente, pouca influência do processo de fotólise mediado por radiação UV-A na degradação do estrogênio E2 (remoção da ordem de 10 % em 5 min de exposição). Embora estudos relatem elevada eficiência de degradação de diversos substratos pela fotólise (luz solar ou UV), outros trabalhos a consideram como efeito negligenciável, mesmo em longos períodos de irradiação (3 h) (KAVITHA e DEVI, 2014). De acordo com Liu e Liu (2004), a absorção de luz pode ser atribuída ao grupo fenólico, enquanto que a degradação está associada à quebra dos anéis benzênicos, que é favorecida em valores de pH de 6 a 8.

Por outro lado, o processo de adsorção em carvão ativado se mostrou bastante significativo, permitindo remoções da ordem de 40 % em 5 minutos de reação, com clara tendência por aumentar para maiores tempos de contato (SNYDER *et al.*, 2007). Usualmente, o tempo de contato entre o material carbonáceo e os micropoluentes a serem removidos são da ordem de minutos a horas (FUERHACKER, DÜRAUER e JUNGBAUER, 2001).

Este resultado é coerente com a bem conhecida capacidade de adsorção dos materiais carbonáceos, a qual é decorrente da sua elevada área superficial e da presença de inúmeros sítios ativos (CARABINEIRO *et al.*, 2011). Em função desta característica, os materiais carbonáceos podem ser utilizados em processos físicos de remoção de micropoluentes. Cabe ressaltar, no entanto, que a adsorção é influenciada pelas condições do meio, especialmente a concentração de adsorvente (ZHANG e ZHOU, 2005).

Os valores de remoção observados por adsorção no CA não se modificam significativamente na presença de radiação UV-A (38 %), o que descarta qualquer possibilidade de efeito catalítico por parte do material carbonáceo no tempo avaliado.

A adsorção do hormônio E2 no catalisador TiO₂-P25 foi de 8 % em média. Esse resultado é coerente com antecedentes da literatura que atribui à natureza não porosa do TiO₂ as baixas taxas de adsorção tipicamente observadas (BENOTTI *et al.*, 2009; VELASCO, PARRA e ANIA, 2010).

Embora a remoção por adsorção costume ser pouco significativa em relação às elevadas taxas de degradação usualmente observadas nos processos fotocatalíticos, estima-se que a adsorção preliminar dos substratos seja uma etapa de fundamental importância. Desta forma, é bastante comum que os processos fotocatalíticos sejam iniciados após o processo de adsorção alcançar uma condição de equilíbrio, o que, dependendo do valor de pH (TONG *et al.*, 2012) e da natureza química dos substratos, pode levar de minutos a horas (MAI *et al.*, 2008; MICHAEL *et al.*, 2010; PUMA *et al.*, 2010).

O processo fotocatalítico mediado por TiO_2 e assistido por radiação UV-A mostrou uma elevada capacidade de degradação do hormônio em estudo (E2), o que permitiu remoções de cerca de 61 % no primeiro minuto de reação. A partir do segundo minuto a degradação alcança valores da ordem de 90 %, estabilizando-se neste valor até os maiores tempos praticados (5 minutos). Estes resultados se mostram coerentes com antecedentes da literatura, que reportam completa degradação fotocatalítica de E2 por dióxido de titânio em tempos de reação inferiores a 60 min (MAI *et al.*, 2008; PUMA *et al.*, 2010; COLEMAN *et al.*, 2004)

Apesar de muitos trabalhos da literatura relatarem uma grande melhora na eficiência de degradação dos processos fotocatalíticos aplicados na presença de carvão ativado (OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2011), nenhuma melhora significativa pode ser observada nas condições experimentais em que este trabalho foi desenvolvido (mistura mecânica de TiO_2 -P25 e CA). Neste processo, cerca de 90 % do substrato foi removido em 2 minutos de reação, valor muito próximo ao observado apenas com o uso de TiO_2 -P25.

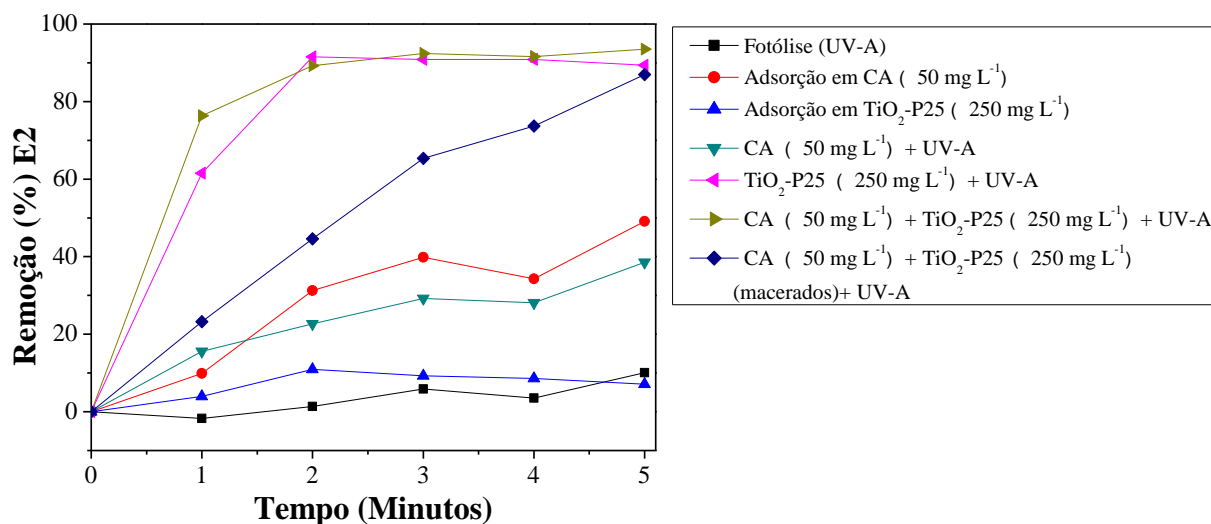


FIGURA 43 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. E2: $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, VOLUME: $0,2 \text{ L}$, pH: 6, $\text{TiO}_2\text{-P25}$: 250 mg L^{-1} , CA: 50 mg L^{-1} , RADIAÇÃO: UV-A, CO-SOLVENTE: ACN, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: $\sim 0,1 \%$ (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA ($1,0 \text{ mL}:1,5 \text{ mL}$)

Por sua vez, a combinação de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ e CA na forma macerada não resultou em contato mais íntimo entre esses componentes, promovendo degradação menos eficiente do que a simples mistura mecânica de CA e $\text{TiO}_2\text{-P25}$, provavelmente em decorrência do efeito negativo do CA na transmissão de fótons através da solução.

A este respeito, é importante salientar que muitos trabalhos relatam que efeitos sinérgicos mais evidentes são observados com o uso de TiO_2 suportado em carvão ativado (LEARY e WESTWOOD, 2011), comparativamente a misturas mecânicas (WANG *et al.*, 2009). Um estudo semelhante ao estrogênio E2 foi realizado com EE2, obtendo-se os resultados apresentados na (FIGURA 44).

Neste estudo, a degradação de EE2 pelo processo de fotólise (10 %) foi bastante similar a do E2, o que se mostra coerente com a literatura consultada que relata poucas diferenças na remoção destes estrogênios por fotólise UV-A. Por outro lado, alguns trabalhos da literatura mostram que o hormônio sintético (EE2) se apresenta mais resistente a degradação neste tipo de condição (COLEMAN *et al.*, 2004).

Embora EE2 seja menos polar que o seu análogo E2, o que implicaria em maior afinidade pelo carvão ativado, a remoção de ambos os estrogênios por

adsorção em carvão ativado é semelhante, com valores entre 20 % e 40 % em tempos de contato de até 5 minutos. Em ambos os casos se aprecia uma tendência crescente na adsorção, o que é compatível com as observações de Snyder *et al.* (2007). Por outro lado, a fotólise acompanhada da presença de carvão ativado proporcionou taxas de remoção de EE2 entre 10 % e 25 %, portanto menores que o processo isolado de adsorção em carvão.

A remoção de EE2 por adsorção no fotocatalisador $\text{TiO}_2\text{-P25}$ foi também avaliada, observando-se valores entre 5 % e 20 %, o que é compatível com as observações de Coleman *et al.* (2004) e Benotti *et al.* (2009). Enquanto Frontistis *et al.* (2012) relata taxas de adsorção menores que 10 %, Nasuhoglu, Berk e Yargeau (2012) reportaram adsorção negligenciável.

Em contrapartida, a ação fotocatalítica do $\text{TiO}_2\text{-P25}$ promoveu eficiente degradação de EE2, com remoção praticamente completa em tempos de reação de 5 minutos. Trata-se de um resultado que confirma as observações de Puma *et al.* (2010), assim como a elevada atividade catalítica salientada por Puddu *et al.* (2010).

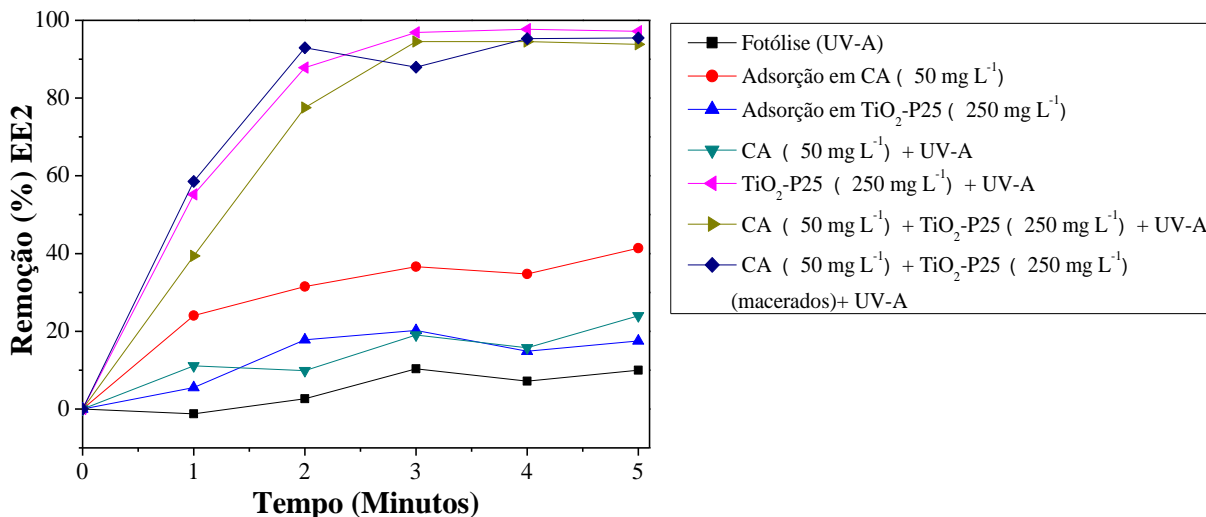


FIGURA 44 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. EE2: 1,0 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, $\text{TiO}_2\text{-P25}$: 250 mg L⁻¹, CA: 50 mg L⁻¹, RADIAÇÃO: UV-A, CO-SOLVENTE: ACN, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MO MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)

Misturas mecânicas do semicondutor com carvão ativado não promoveram uma melhora no processo de degradação fotocatalítica, pois a remoção observada (94 %) foi muito similar aos valores proporcionados pelo TiO_2 -P25 (96 %) em tempos reacionais de 3 minutos. Esse resultado implica que somente a ação do semicondutor associado à radiação UV-A contribuiu para a remoção de EE2, sem sinergismo por parte da associação de materiais. De maneira semelhante, não houve diferenças evidentes na remoção do hormônio a partir do emprego de misturas de TiO_2 -P25 e CA na forma macerada.

5.3.3 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO_2 e CA

Efeitos sinérgicos são relatados em muitos trabalhos que empregam dióxido de titânio na forma imobilizada, em particular em carvão ativado, visando a degradação de diversos substratos (EL-SHEIKH *et al.*, 2007; PUMA *et al.*, 2008; TATSUDA *et al.*, 2005; OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2011; BAEK *et al.*, 2013). Entretanto, existem poucos estudos que visam a remoção de estrogênios (E2 e EE2) utilizando este tipo de nanocompósito.

Nos estudos envolvendo o estrogênio E2 (Figura 45) foi evidenciada uma maior capacidade de adsorção dos nanocompósitos do que as nanopartículas de TiO_2 utilizadas como precursoras, em decorrência da presença de carvão ativado. Enquanto que a adsorção máxima das nanopartículas de TiO_2 foi da ordem de 1,5 %, em função da sua baixa área de superfície (GARCÍA-MUÑOZ *et al.*, 2014), a remoção permitida pelos nanocompósitos foi de 23 % para TiO_2 /CA-11,4 % e de 47 % para TiO_2 /CA-18,0. Estes resultados são compatíveis com a constituição dos materiais empregados, em decorrência da maior quantidade de CA presente na amostra de TiO_2 /CA-18,0.

Avaliando-se a remoção de E2 por fotocatalise, observa-se que, nos quatro primeiros minutos de reação, as porcentagens de degradação foram maiores para o produto comercial TiO_2 -P25 (97 %), seguidas de ambos nanocompósitos sintetizados TiO_2 /CA-18,0 (86 %), TiO_2 /CA-11,4 (82 %) e, finalmente das nanopartículas de TiO_2 (76 %). A partir de 6 minutos, entretanto, todas as amostras alcançaram remoções acima de 90 %.

Comparando-se a eficiência fotocatalítica do TiO_2 -P25 (97 %) com a das nanopartículas de TiO_2 (76 %) se observa superioridade do produto comercial, mesmo apresentando um tamanho de partícula significativamente maior (aproximadamente 40 nm) e, conseqüentemente, uma menor área superficial. Este fato demonstra que a atividade fotocatalítica não é necessariamente dependente da área superficial do fotocatalisador, sendo regida preferencialmente pelos sítios ativos disponíveis (CARP *et al.*, 2004).

Outra explicação complementar para a maior atividade fotocatalítica do TiO_2 -P25 em relação ao TiO_2 sintetizado se fundamenta na composição de fases cristalinas. De acordo com os cálculos efetuados a partir da análise por XRD o produto comercial apresenta uma mistura de fases cristalinas anatase e rutilo, reconhecidamente sinérgica (TIAN *et al.*, 2009; LI e GRAY, 2007), enquanto que o TiO_2 sintetizado possui, além da fase anatase, frações de bruquita, de menor atividade fotoquímica.

Muitos estudos reportam que a atividade fotocatalítica do TiO_2 é função da fase anatase, sendo atribuída pouca ou nenhuma atividade às fases rutilo e bruquita. Essa constatação pode ser explicada pela posição da banda de condução da anatase que é mais negativa e, portanto, mais redutora que o tipo rutilo (LIU, CUI e ZHANG, 2005; ŠTENGL *et al.*, 2007; FERNANDES *et al.*, 2009) e pela baixa capacidade de adsorção de oxigênio na superfície das configurações bruquita e rutilo (BUTH, 2009).

Efeitos sinérgicos são relatados em muitos trabalhos que empregam dióxido de titânio na forma imobilizada, em particular em carvão ativado, visando a degradação de diversos substratos (TATSUDA *et al.*, 2005; EL-SHEIKH *et al.*, 2007; PUMA *et al.*, 2008; OCAMPO-PÉREZ *et al.*, 2011; XUE *et al.*, 2011; BAEK *et al.*, 2013). Entretanto, existem poucos estudos que objetivam a remoção de estrogênios (E2 e EE2) utilizando este tipo de nanocompósito.

Neste trabalho, a presença de CA nos nanocompósitos contendo nanopartículas de TiO_2 promoveu uma leve melhora na capacidade de degradação fotocatalítica. Contudo, em razão da alta capacidade de adsorção do material carbonáceo, este efeito não pode ser considerado sinérgico. Este resultado discorda de muitos trabalhos que descrevem a presença de um importante efeito sinérgico entre estes componentes (SHAN, GHAZI e RASHID, 2010; LEARY e WESTWOOD,

2011; RIVERA-UTRILLA *et al.*, 2012; GARCÍA-MUÑOZ *et al.*, 2014; KHAVITA e DEVI, 2014).

Assumindo-se que a presença de CA favorece a aproximação entre o substrato e o fotocatalisador, existem argumentos adicionais que sugerem um efeito muito mais complexo. Conforme estudos de Cordero *et al.* (2007), as diferenças na fotoatividade do TiO_2 depende das propriedades físico químicas de cada carvão ativado, particularmente, de sítios ativos em sua superfície. Em estudos envolvendo a degradação de 4-clorofenol, foi observado que o carvão ativado tipo L pode induzir efeitos favoráveis na atividade do TiO_2 , dependendo da presença de grupos funcionais orgânicos, como ácidos carboxílicos, por exemplo, os quais transferem a densidade eletrônica para o TiO_2 , inibindo os processos de recombinação.

Por outro lado, Aruldoss *et al.* (2013) mostraram um aparente sinergismo entre CA e partículas de TiO_2 a qual é resultado do incorreto uso da equação de primeira ordem Langmuir-Hinshelwood. Em trabalhos que envolvem a degradação de fenol, os autores mostram que com o uso estendido da referida equação, o sinergismo é somente aparente.

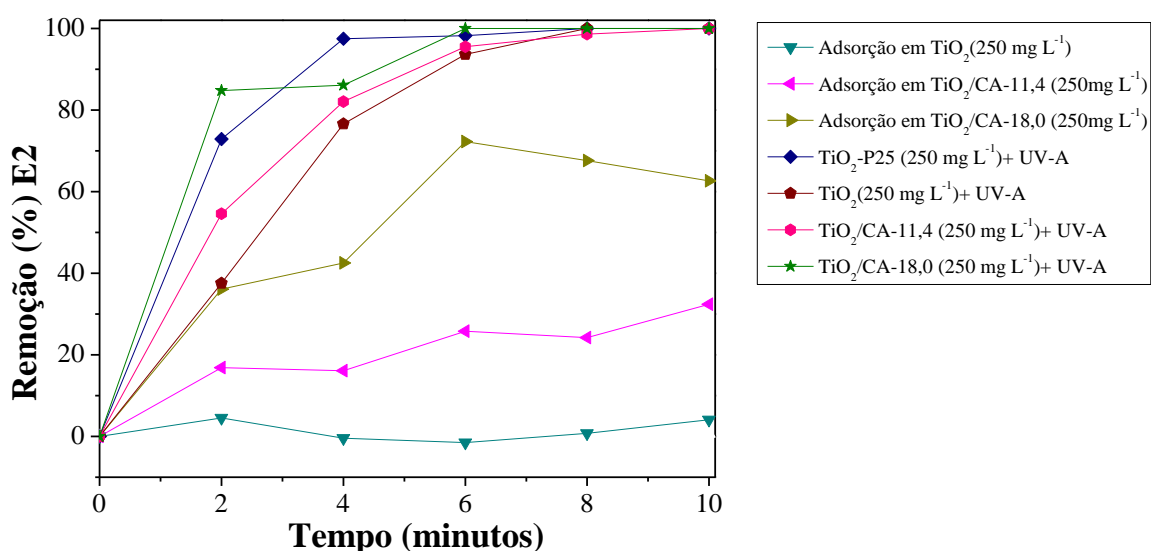


FIGURA 45 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO E FOTOCATÁLISE. E2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: HPLC/DAD), CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)

Em relação a remoção do hormônio EE2 (Figura 46), infere-se preliminarmente que, embora o mesmo seja mais resistente à degradação microbiológica e fotolítica, o processo de fotocatalise pode promover a sua degradação de forma similar ao análogo natural E2 (CARP *et al.*, 2004). Esta observação é válida tanto para o TiO_2 comercial da Dugussa, quanto para os materiais sintetizados neste trabalho.

Nos estudos envolvendo o estrogênio EE2 (FIGURA 46), a capacidade de adsorção máxima dos nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, respectivamente, 28,0 % e 62,0 %, foi maior que as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas (2,1 %), basicamente em função da presença de carvão ativado e sua alta capacidade de adsorção.

Em relação à fotocatalise, observa-se que nos quatro primeiros minutos de reação, as porcentagens de degradação seguem a seguinte ordem decrescente de remoção: $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (97,1 %), $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$ (86,0 %), $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ (84,0 %) e TiO_2 (75,0 %), contudo, nos minutos finais, a remoção também alcança 90 % para todas as amostras.

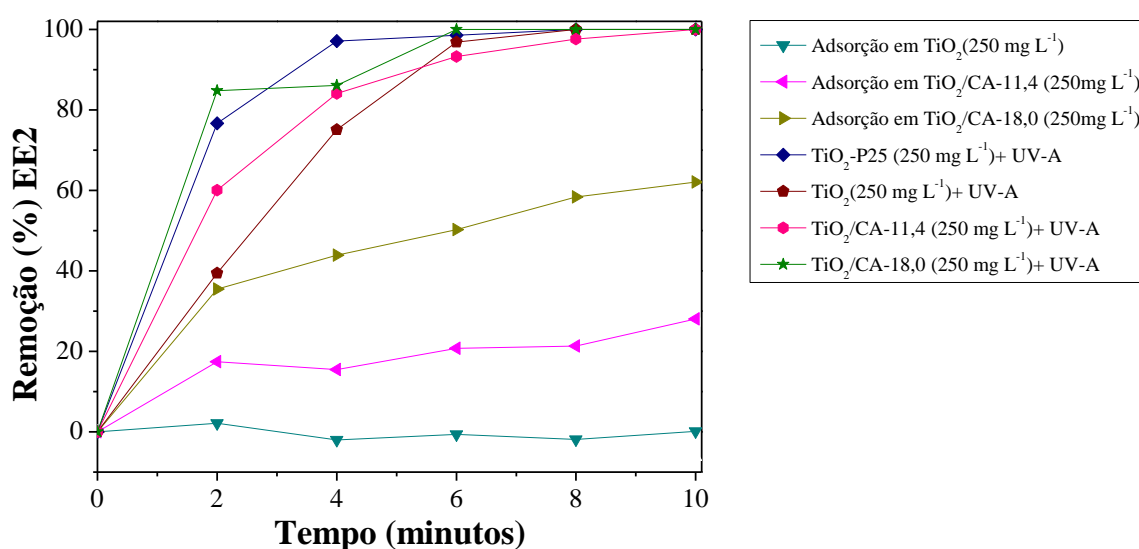


FIGURA 46 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSOS DE ADSORÇÃO NO ESCURO, FOTÓLISE E FOTOCATÁLISE. EE2: 1,0 mg L^{-1} , CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L^{-1} , VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: HPLC/DAD, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)

Embora os nanocompósitos não tenham apresentado uma maior capacidade de degradação nos primeiros minutos de reação (comparativamente ao $\text{TiO}_2\text{-P25}$) para ambos os hormônios, vantagens foram observadas em relação à remoção do catalisador do meio reacional utilizando-se os fotocatalisadores suportados, basicamente, em função da maior decantabilidade do material sólido após o tratamento catalítico.

5.3.4 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO_2 e CA e pirolisados a 900 °C

Conhecidamente, a atividade fotocatalítica de semicondutores tais como o TiO_2 são dependentes da fase cristalina, tamanho de partícula, área superficial específica e estrutura porosa (TAYADE *et al.*, 2007). E dessa forma, os trabalhos encontrados na literatura, em sua maioria, atribuem a maior atividade catalítica à fase cristalina anatase, embora, a fase rutilo também tenha sido estudada.

Tal como elucidado anteriormente, amostras de TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, contendo 100 % da fase cristalina rutilo, foram obtidas por meio da pirólise a 900 °C em atmosfera inerte. Nessas condições, a transformação de anatase e broquita para a fase rutilo (rutilização) acontece após a pirólise do sólido em altas temperaturas (TAYADE *et al.*, 2007).

Dessa maneira, a atividade fotocatalítica dos materiais pirolisados foi avaliada nas mesmas condições em que foram realizados os estudos anteriores, obtendo-se os resultados apresentados na (FIGURA 47).

A adsorção de EE2 no catalisador $\text{TiO}_2\text{-900}$ foi em média de 7 %, enquanto que os nanocompósitos $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4-900}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0-900}$ adsorveram cerca de 14 % e 51 %, respectivamente. Estes resultados são coerentes com a elevada capacidade de adsorção dos materiais carbonáceos, que removem os estrogênios em função do aumento da massa de CA até alcançar o equilíbrio.

Em relação à atividade fotocatalítica, foi possível observar taxas de degradação bastante próximas às observadas no processo de adsorção no escuro, o que confirma a baixa eficiência fotocatalítica dos catalisadores a base de rutilo.

De maneira geral, o processo de pirólise promove a aglomeração de partículas, o que reduz a porosidade e área superficial da fase rutilo. Nestas condições diminui o número de sítios catalíticos na superfície do semiconductor, o que desfavorece a adsorção preliminar e a degradação foto assistida dos substratos.

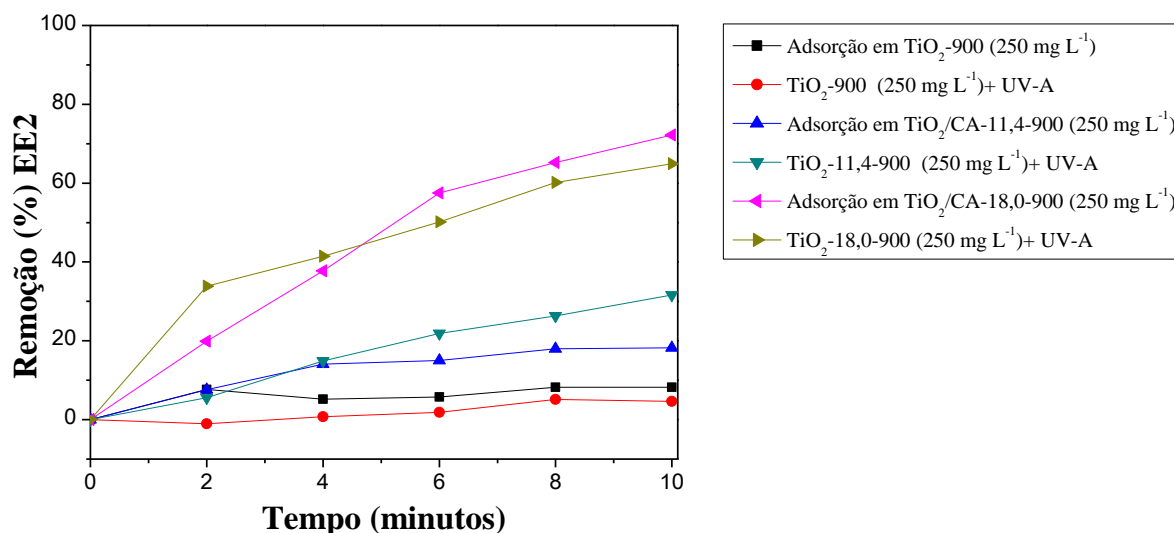


FIGURA 47 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. EE2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: ACN, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE ACN NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v)

5.3.5 Potencial de degradação de nanocompósitos sintetizados a base de TiO₂ e CA empregando-se metanol como co-solvente

Para melhorar a solubilidade de E2 e EE2 em água é comum a utilização de solventes orgânicos, como metanol ou tolueno (MAI *et al.*, 2008; KRALCHEVSKA *et al.*, 2012; NASUHOGLU, BERK e YARGEAU, 2012; PEREIRA *et al.*, 2012; JOSEPH *et al.*, 2013). Desta forma, soluções aquosas (soluções de trabalho) preparadas a partir de soluções estoque contendo solvente podem conter concentrações variáveis deste agente, usualmente da ordem de 0,2 % (MAI *et al.*, 2008; PEREIRA *et al.*, 2012).

Muitos estudos relatam que a presença de solventes desta natureza pode influenciar na eficiência da degradação fotocatalítica de compostos orgânicos, além

de promover a formação de novos intermediários, modificando o padrão de degradação (SUN *et al.*, 2010). Sendo assim, estudos de degradação de E2 e EE2 foram realizados na presença de TiO_2 -P25, TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CA-11,4}$ e $\text{TiO}_2/\text{CA-18,0}$, utilizando-se metanol como co-solvente.

A partir dos resultados apresentados nas (FIGURAS 48 e 49) foi elaborada a (TABELA 12), onde se mostra a taxa de degradação observada em 10 min de tratamento, na presença de acetonitrila (solvente utilizado em todos os estudos anteriores) e metanol (solvente utilizado somente neste estudo).

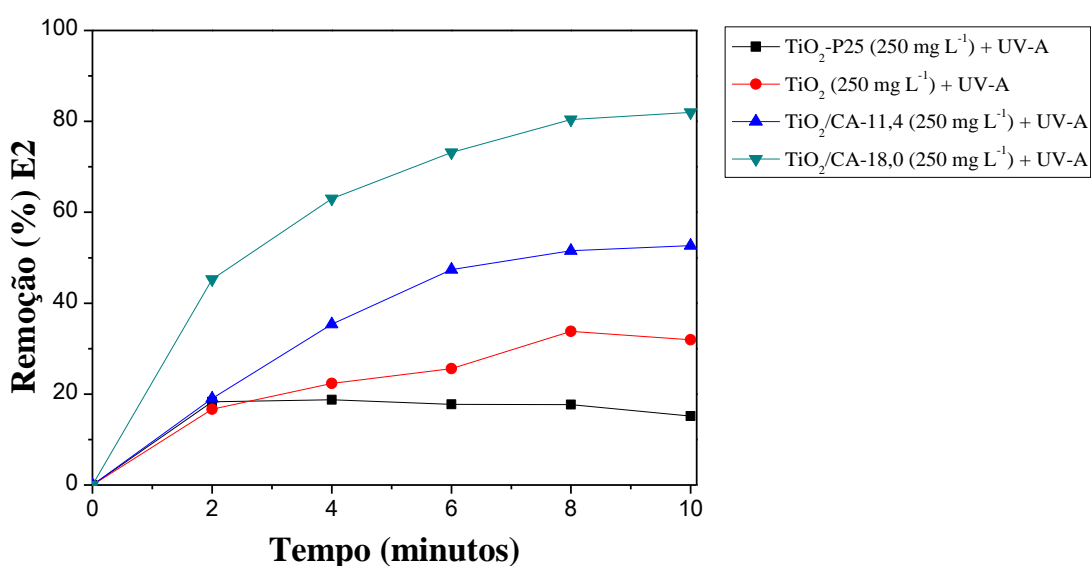


FIGURA 48 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO E2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. E2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: METANOL, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE METANOL NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)

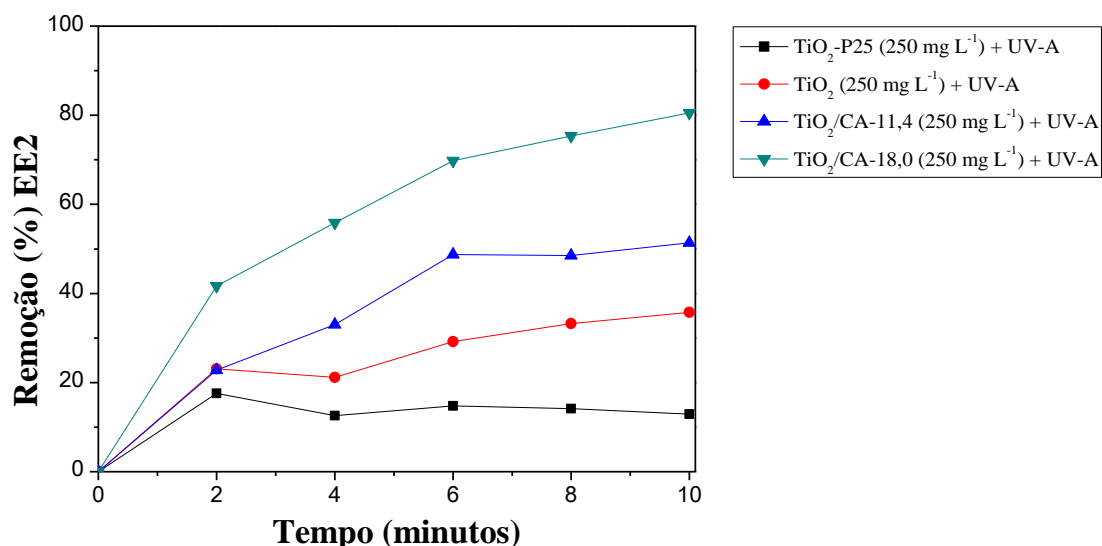


FIGURA 49 - REMOÇÃO DO ESTROGÊNIO EE2 POR PROCESSO DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. EE2: 1,0 mg L⁻¹, CO-SOLVENTE: METANOL, CATALISADOR: 250 mg L⁻¹, VOLUME: 0,2 L, pH: 6, MONITORAMENTO: ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR, CONCENTRAÇÃO FINAL DE METANOL NA SOLUÇÃO DE TRABALHO: ~0,1 % (v/v), LEITURA DAS AMOSTRAS: ACN:ÁGUA (1,0 mL:1,5 mL)

TABELA 12 - EFEITO DO CO-SOLVENTE (0,1 %, v/v) NA REMOÇÃO (%) DE E2 E EE2 (1,0 mg L⁻¹) EM MEIO AQUOSO, pH 6, POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA, ASSISTIDA POR RADIAÇÃO UV-A, EM FUNÇÃO DO TIPO DE CATALISADOR (250 mg L⁻¹)

Acetonitrila			Metanol	
Remoção (%)				
Catalisador	E2	EE2	E2	EE2
TiO ₂ -P25	>90	>90	15	13
TiO ₂	>90	>90	32	36
TiO ₂ /CA-11,4	>90	>90	52	51
TiO ₂ /CA-18,0	>90	>90	82	80

De acordo com estes resultados (TABELA 12) a presença de metanol desfavorece o processo de degradação de ambos os estrogênios, provavelmente em razão do seu efeito sequestrante de radical hidroxila, como observado por Shifu e Gengyu (2005). Por outro lado, a literatura relata que o uso de acetonitrila como co-solvente não afeta os estudos de remoção fotocatalítica (COLEMAN, 2000).

É interessante salientar que o efeito de metanol é mais pronunciado na atividade dos semicondutores isolados e bem menos evidente na atividade do nanocompósito que contém uma maior proporção de carvão ativado. Trata-se de um efeito interessante, não relatado na literatura consultada e que pode favorecer o

tratamento de substratos em matrizes contendo elevada concentração de espécies inorgânicas e orgânicas que sequestram radical hidroxila.

6 CONCLUSÕES

Os principais objetivos deste trabalho foram a síntese, a caracterização e o uso de nanomateriais visando a degradação de estrogênios. Neste contexto, os materiais foram obtidos com sucesso apresentando composição de fases cristalinas anatase, frações de bruquita e menores proporções de rutilo, com tamanho de cristalito menor que o produto comercial (TiO_2 -P25), o qual apresenta em sua composição a anatase, rutilo e cristalitos de tamanho maior.

Dentre os resultados de degradação de estrogênios, é possível destacar que as nanopartículas de TiO_2 e nanocompósitos de TiO_2/CA , preparados pelo método sol-gel, promoveram eficiente degradação dos estrogênios em estudo. Contudo, nas condições deste estudo, a presença de carvão ativado nos nanocompósitos apenas promoveu um leve aumento na capacidade de degradação fotocatalítica. A ausência de sinergismo entre o carvão ativado e TiO_2 (P25) também foi observada nas misturas mecânicas destes componentes.

O produto comercial TiO_2 -P25 (Degussa) isoladamente apresentou uma maior eficiência de degradação do que as nanopartículas de TiO_2 sintetizadas neste estudo, provavelmente em razão da relação de fases (anatase/rutilo) ser mais favorável.

Os nanocompósitos submetidos à pirólise apresentaram uma baixa eficiência na degradação de estrogênios, em função da presença de uma fase cristalina de menor atividade fotocatalítica (rutilo) e de uma menor relação superfície/volume.

A presença de uma baixa concentração de metanol provocou uma significativa diminuição da capacidade de degradação dos processos de fotocatalise mediados por semicondutores isolados, em razão do seu efeito sequestrante sobre o radical hidroxila. Na presença de carvão ativado este efeito foi menor, o que pode configurar mais uma vantagem do uso de fotocatalisadores a base de materiais carbonáceos.

REFERÊNCIAS

ABECHI, S. E.; GIMBA, C. E.; UZAIRU, A.; DALLATU, Y. A. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Kernel Shell by Chemical Activation. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 3, p. 54–61, 2013.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 311–330, 2011.

AL-SWAIDAN, H. M.; AHMAD, A. Synthesis and characterization of activated carbon from Saudi Arabian dates tree's fronds wastes. 3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, 2011.

ÂNGELO, J.; ANDRADE, L.; MADEIRA, L. M.; MENDES, A. An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement. **Journal of Environmental Management**, v. 129, p. 522-539, 2013.

ARAÑA, J.; DOÑA-RODRIGUEZ, J. M.; RENDÓN, E. T.; CABO, C. G. i.; GONZÁLEZ-DÍAZ, O.; HERRERA-MELIÁN, J. A.; PÉREZ-PEÑA, J.; COLÓN, G.; NAVÍO, J. A. TiO₂ activation by using activated carbon as a support Part I. Surface characterisation and decantability study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 44, p. 161–172, 2003.

ARAUJO, T. S.; SANTOS-FILHO, J. B. dos. **Hidroxiapatita pura e dopada com Cr³⁺**: produção, propriedades e aplicação em biosensores. Aracaju: Santos-Filho e T. S. Araujo 2008.

ARIS, A. Z.; SHAMSUDDINA, A. S.; PRAVEENA, S. M. Occurrence of 17α-ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. **Environment International**, v. 69, p. 104–119, 2014.

ARULDOSS, U.; KENNEDY, L. J.; VIJAYA, J. J.; SEKARAN, G. Photocatalytic degradation of phenolic syntan using TiO₂ impregnated activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 355, p. 204-209, 2011.

ASENJO, N. G.; SANTAMARÍA, R.; BLANCO, C.; GRANDA, M.; ÁLVAREZ, P.; MENÉNDEZ, R. Correct use of the Langmuir–Hinshelwood equation for proving the

absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. **Carbon**, v. 55, p. 62-69, 2013.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto alegre: Bookman, 2010.

AYATI, A.; AHMADPOUR, A.; BAMOHARRAM, F. F.; TANHAEI, B.; MÄNTTÄRI, M.; SILLANPÄÄ. A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, **Chemosphere**, v. 107, p. 163–174, 2014.

BAEK, M.; JUNG, W.; YOON, J.; HONG, J.; LEE, Y.; SUH, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity evaluation of micro and mesoporous TiO₂/spherical activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 469–477, 2013.

BAGAL, M. V.; GOGATE, P. R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: a review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, p. 1–14, 2014.

BAREL-COHEN, K.; SHORE, L. S.; SHEMESH, M.; WENZEL, A.; MUELLER, J.; KRONFELD-SCHOR, N. Monitoring of natural and synthetic hormones in a polluted river. **Journal of Environmental Management**, v. 78, p. 16-23, 2006.

BENOTTI, M. J.; STANFORD, B. D.; WERT, E. C.; SNYDER, S. A. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water. **Water Research**, v. 43, p. 1513-1522, 2009.

BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. **Química Nova**, v. 30, p. 651-666, 2007.

BILA, D.; MONTALVÃO, A. F.; AZEVEDO, D. de A.; DEZOTTI, M. Estrogenic activity removal of 17β-estradiol by ozonation and identification of by-products. **Chemosphere**, v. 69, p. 736–746, 2007.

BUTH, D. F. **Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO₂ suportado**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado)–Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

CARABINEIRO, S. A. C.; THAVORN-AMORNSRI, T.; PEREIRA, M. F. R.; FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials. **Water Research**, v. 45, p. 4583-4591, 2011.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33-177, 2004.

CENDROWSKI, K.; JEDRZEJCZAK, M.; PERUZYNSKA, M.; DYBUS, A.; DROZDZIK, M.; MIJOWSKA, E. Preliminary study towards photoactivity enhancement using a biocompatible titanium dioxide/carbon nanotubes composite. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 605, p. 173–178, 2014.

CHEN, D.; RAY, A. K. Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 23, p. 143-157, 1999.

CHEN, M.; LIM, C.; OH, W. Preparation with different mixing ratios of anatase to activated carbon and their photocatalytic performance. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 8, p. 119–124, 2007.

CHOWDHURY, R. R.; CHARPENTIER, P. A.; RAY, M. B. Photodegradation of 17 β -estradiol in aquatic solution under solar irradiation: kinetics and influencing water parameters. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 219, p. 67–75, 2011.

COLEMAN, H. M.; ROUTLEDGE, E. J.; SUMPTER, J. P.; EGGINS, B. R.; BYRNE, J. A. Rapid loss of estrogenicity of steroid estrogens by UV-A photolysis and photocatalysis over an immobilized titanium dioxide catalyst. **Water Research**, v. 38, p. 3233-3240, 2004.

CONAMA – (Conselho Nacional do Meio Ambiente). Resolução nº 357, de 18 de março de 2005.

CORDERO, T.; DUCHAMP, C.; CHOVELON, J.-M.; FERRONATO, C.; MATOS, J. Influence of L-type activated carbons on photocatalytic activity of TiO₂ in 4-chlorophenol photodegradation, **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, 122-131, 2007.

COSTA, E. da C.; ZARBIN, A. J. G.; PERALTA-ZAMORA, P. Multivariate optimisation of TiO₂/carbon nanocomposites for photocatalytic degradation of a reactive textile dye. **Materials Research Bulletin**, v. 48, p. 581–586, 2013.

COSTA, E. da. **síntese, caracterização e propriedades fotocatalíticas de diferentes nanocompósitos TiO_2/C** . 2011. 135 f. Tese (Doutorado)–Programa de Pós–Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, v. 7, p. 21–25, 1998.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; ALMEIDA, M. F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833–846, 2007.

DJILANI, C.; ZAGHDOUDI, R.; MODARRESSI, A.; ROGALSKI, M.; DJAZI, F.; LALLAM, A. **Chemical Engineering Journal**, v. 189–190, p. 203–212, 2012.

EL-SHEIKH, A. H.; AL-DEGS, Y. S.; NEWMAN, A. P.; LYNCH, D. E. Oxidized activated carbon as support for titanium dioxide in UV assisted degradation of 3-chlorophenol. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 117–123, 2007.

FARHANGI, N.; CHOWDHURY, R. R.; MEDINA–GONZALEZ, Y.; RAY, M. B.; CHARPENTIER, P. A. Visible light active Fe doped TiO_2 nanowires grown on graphene using supercritical CO_2 . **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 110, p. 25–32, 2011.

FERGUSON, E. M.; ALLINSON, M.; ALLINSON, G.; SWEARER, S. E.; HASSELL, K. L. Fluctuations in natural and synthetic estrogen concentrations in a tidal estuary in south-eastern Australia. **Water Research**, v. 47, p. 1604–1615, 2013.

FERNANDES, R.; PATEL, N.; DHOLAM, R.; ADAMI, M.; MIOTELLO, A. Low energy ion-beam modification of TiO_2 photocatalyst thin film for visible light absorption. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, p. 2579–2583, 2009.

FRONTISTIS, Z.; DASKALAKI, V. M.; HAPESHI, E.; DROSOU, C.; FATTA–KASSINOS, D.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Photocatalytic (UV-A/ TiO_2) degradation of 17 α -ethynylestradiol in environmental matrices: experimental studies and artificial neural network modeling. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 240, p. 33–41, 2012.

FUERHACKER, M.; DÜRAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17 β -estradiol on granular activated carbon (GAC). **Chemosphere**, v. 44, p. 1573–1579, 2001.

FUKUHARA, T.; IWASAKI, S.; KAWASHIMA, M.; SHINOHARA, O. Adsorbability of estrone and 17 β -estradiol in water onto activated carbon. **Water Research**, v. 40, p. 241–248, 2006.

GAO, B.; CHEN, G. Z.; PUMA, L. G. Carbon nanotubes/titanium dioxide (CNTs/TiO₂) nanocomposites prepared by conventional and novel surfactant wrapping sol-gel methods exhibiting enhanced photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 89, p. 503–509, 2009.

GAO, Y.; HU, M.; MI, B. Membrane surface modification with TiO₂–graphene oxide for enhanced photocatalytic performance. **Journal of Membrane Science**, v. 455, p. 349–356, 2014.

GARCÍA-MUÑOZ, P.; CARBAJO, J.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A. Photocatalytic degradation of phenol and isoproturon: effect of adding an activated carbon to titania catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 287, p. 8–18, 2014.

GHAMSARI, M. S.; RADIMAN, S.; HAMID, M. A. A.; MAHSHID, S.; RAHMANI, S. Room temperature synthesis of highly crystalline TiO₂ nanoparticles. **Materials Letters**, 92, p. 287–290, 2013.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Química Nova**, v. 30, p. 695–706, 2007.

GHOSH, J. P.; SUI, R.; LANGFORD, C. H.; ACHARI, G.; BERLINGUETTE, C. P. A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light. **Water Research**, v. 43, p. 4499–4506, 2009.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. **Advances in Environmental Research**, v. 8, p. 501–551, 2004.

GONG, X.; LI, W.; WANG, K.; HU, J. Study of the adsorption of Cr(VI) by tannic acid immobilised powdered activated carbon from micro-polluted water in the presence of dissolved humic acid. **Bioresource Technology**, v. 141, p. 145–151, 2013.

GUNDOGDU, A.; DURAN, C.; SENTURK, H. B.; SOYLAK, M.; IMAMOGLU, M.; ONAL, Y. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 249–259, 2013.

GURKAN, Y. Y.; TURKTEN, N.; HATIPOGLU, A.; CINAR, Z. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 113–124, 2012.

HAMID, H.; ESKICIOGLU, C. Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: a review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. **Water Research**, v. 46, p. 5813–5833, 2012.

HAN, J.; LIU, YANG.; SINGHAL, N.; WANG, L.; GAO, W. Comparative photocatalytic degradation of estrone in water by ZnO and TiO₂ under artificial UV-A and solar irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 213, p. 150-162, 2012.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HIGSON, S. P. J. **Química Analítica**. São Paulo: McGraw-Hill, 2009.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOSSAINI, H.; MOUSSAVI, G.; FARROKHI, M. The investigation of the LED-activated FeFNS-TiO₂ nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticides in Water. **Water Research**, v. 59, p. 130-144, 2014.

HOUGH, T. P. **Trends in solar energy research**. New York: Nova Science Publishers, 2006.

HUAI, Y.; HU, X.; LIN, Z.; DENG, Z.; SUO, J. Preparation of nano-TiO₂/activated carbon composite and its electrochemical characteristics in non-aqueous electrolyte. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 962–966, 2009.

IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico, 2008**. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acessado em 11 de Julho de 2013.

IBGE. Disponível em <www.ibge.gov.br>. Acessado em 13 de Fevereiro de 2015.

IQBAL, M. J.; ASHIQ, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 139, p. 57–66, 2007.

JOHNSON, A. C.; BELFROID, A.; DI CORCIA, A. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. **The Science of the Total Environment**, v. 256, p. 163-173, 2000.

JOSEPH, L.; BOATENG, L. K.; FLORA, J. E. V. PARK, Y-G.; SON, A.; BADAWY, M.; YOON, Y. Removal of bisphenol A and 17 α -ethinyl estradiol by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials and powdered activated carbon. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 37-47, 2013.

KARPOVA, T.; PREIS, S.; KALLAS, J.; Selective photocatalytic oxidation of steroid estrogens in water treatment: urea as co-pollutant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 465-471, 2007.

KATO, Y.; MACHIDA, M.; TATSUMOTO, H. Inhibition of nitrobenzene adsorption by water cluster formation at acidic oxygen functional groups on activated carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, p. 394–398, 2008.

KAVITHA, R. DEVI, G. Synergistic effect between carbon dopant in titania lattice and surface carbonaceous species for enhancing the visible light photocatalysis. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, p. 857–867, 2014.

KHALID, N. R.; HONG, Z.; AHMED, E.; ZHANG, Y.; CHAN, H.; AHMAD, M. Synergistic effects of Fe and graphene on photocatalytic activity enhancement of TiO₂ under visible light. **Applied Surface Science**, v. 258, p. 5827-5834, 2012.

KIM, C. H.; KIM, B.; YANG, K. S. TiO₂ nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis. **Carbon**, v. 50, p. 2472-2481, 2012.

KRALCHEVSKA, R.; MILANOVA, M.; BISTAN, M.; PINTAR, A.; TODOROVSKY, D. The photocatalytic degradation of 17 α -ethynylestradiol by pure and carbon nanotubes modified TiO₂ under UVC illumination. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, p. 1137–1148, 2012.

LAN, Y.; LU, Y.; REN, Z. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. **Nano Energy**, v. 2, p. 1031–1045, 2013.

LEÃO, C. A. P.; SANTOS, J. H. Z. Casca de arroz: potencial matéria prima para a geração *in situ* de catalisadores suportados de titânia. Trabalho apresentado no Seminário o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, X Oktoberfórun – PPGEQ, Bom Fim, 2011.

LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis. **Carbon**, v. 49, p. 741-772, 2011.

LEE, E.; HONG, J.; KANG, H.; JANG, J. Synthesis of TiO_2 nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 219–220, p. 13–18, 2012.

LEI, P.; WANG, F.; GAO, X.; DING, Y.; ZHANG, S.; ZHAO, J.; LIU, S.; YANG, M. Immobilization of TiO_2 nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 185–194, 2012.

LEITE, G. S.; AFONSO, R. J. C. F.; AQUINO, S. F. Caracterização de contaminantes presentes em sistemas e tratamento de esgotos, por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas *tandem* em alta resolução. **Química Nova**, v. 33, p. 734-738, 2010.

LI, G.; GRAY, K. A. The solid–solid interface: Explaining the high and unique photocatalytic reactivity of TiO_2 -based nanocomposite materials. **Chemical Physics**, v. 339, p. 173–187, 2007.

LI, J.; ZHOU, S. L.; HONG, G.; CHANG, C. Hydrothermal preparation of P25–graphene composite with enhanced adsorption and photocatalytic degradation of dyes. **Chemical Engineering Journal**, v. 219, p. 486–491, 2013.

LI, M.; YIN, J.; WAMER, W. G.; LO, Y. M. Mechanistic characterization of titanium dioxide nanoparticle-induced toxicity using electron spin Resonance. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, p. 76–85, 2014.

LIN, S.; CHIOU, C.; CHANG, C.; JUANG, R. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO_2 particles in aqueous suspensions under UV irradiation. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 3098-3104, 2011.

LIU, B.; LIU, X. Direct photolysis of estrogens in aqueous solutions. **Science of the Total Environment**, v. 320, p. 269–274, 2004.

LIU, B.; WU, F.; DENG, N. UV-light induced photodegradation of 17 α -ethynylestradiol in aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 311–316, 2003.

LIU, Y.; YANG, S.; HONG, J.; SUN, C. Low-temperature preparation and microwave photocatalytic activity study of TiO₂-mounted activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 208-215, 2007.

LIU, Z. L.; CUI, Z. L.; ZHANG, Z. K. The structural defects and UV–VIS spectral characterization of TiO₂ particles doped in the lattice with Cr³⁺ cations. **Materials Characterization**, v. 54, p. 123–129, 2005.

LIZ, M. V. de. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO₂ e ZnO) e dos processos Fenton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17 β -estradiol e 17 α -etinilestradiol**. 2013. 197 f. Tese (Doutorado)–Programa de Pós–Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A. Hormônios estrogênicos no ambiente e eficiência das tecnologias de tratamento para remoção em água e esgoto. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, p. 123-131, 2008.

LOPES, L. G.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA, J. B. G.; MOURA, J. A.; LORENZON, C. S.; CRUZ, C.; AMARAL, L. A. Estrogênios em águas naturais e tratadas da região sul de Jaboticabal–São Paulo. **Química Nova**, v. 33, p. 639-643, 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros**. Rio de Janeiro: E–papers, 2001.

LUCAS, M. S.; TAVARES, P. B.; PERES, J. A.; FARIA, J. L.; ROCHA, M.; PEIREIRA, C.; FREIRE, C. Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 with TiO₂-coated magnetic nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 209, p. 116-121, 2012.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, S. L.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 619–641, 2014.

MACCREERY, R. L. **Raman Spectroscopy for Chemical Analysis**. United States: John Wiley e Sons, 2000.

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M.; LIMAE, N. Y. Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 133, p. 113–118, 2006.

MAI, J.; SUN, W.; XIONG, L.; LIU, Y.; NI, J. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17 β -estradiol in aqueous solution. **Chemosphere**, v. 73, p. 600-606, 2008.

MANDA, B. M. K.; WORRELL, E.; PATEL, M. K. Innovative membrane filtration system for micropollutant removal from drinking water e prospective environmental LCA and its integration in business decisions. **Journal of Cleaner Production**, v. 72, p. 153-166, 2014.

MANIERO, M. G.; BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Degradation and estrogenic activity removal of 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol by ozonation and O₃/H₂O₂. **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 105-115, 2008.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J. Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiated titania. **Journal of Catalysis**, v. 200, p. 10–20, 2001.

MATOS, J.; LAINE, J.; HERRMANN, J.; UZCATEGUI, D.; BRITO, J. L. Influence of activated carbon upon titania on aqueous photocatalytic consecutive runs of phenol photodegradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 70, p. 461-469, 2007.

MEHRJOUEI, M.; MÜLLER, S.; MÖLEER, D. Treatment of pyrolysis wastewater using heterogeneous advanced oxidation processes. **Environmental Progress e Sustainable Energy**, v. 33, p. 178-183, 2014.

MELO, S. A. S.; TROVÓ, A. G.; BAUTITZ, I. R.; NOGUEIRA, R. F. P. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188-197, 2009.

MÉNESI, J.; KÖRÖSI, L.; BAZSÓ, É.; ZÖLLMER, V.; RICHARDT, A.; DÉKÁNY, I. Photocatalytic oxidation of organic pollutants on titania–clay composites. **Chemosphere**, v. 70, p. 538–542, 2008.

MICHAEL, I.; HAPESHI, E.; MICHAEL, D.; FATTA-KASSINOS, D. Solar Fenton and solar TiO₂ catalytic treatment of ofloxacin in secondary treated effluents: Evaluation of operational and kinetic parameters. **Water Research**, v. 44, p. 5450-5462, 2010.

MUKHERJEE, A.; ALEMANY, L. B.; THANER, R.; GUO, W. H.; BILLUPS, W. E. Soluble activated charcoal. **Carbon**, v. 47, 3145–3150, 2009.

NAEEM, K.; OUYANG, F. Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, p. 399–404, 2013.

NAGY, Z. M.; MOLNÁR, M.; FEKETE–KERTÉSZ, I.; MOLNÁR–PERL, I.; FENYVESI, E.; GRUIZ, K. Removal of emerging micropollutants from water using cyclodextrin. **Science of the Total Environment**, v. 485–486, p. 711–719, 2014.

NAKASHIMA, T.; OHKO, Y.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Decomposition of endocrine-disrupting chemicals in water by use of TiO₂ photocatalysts immobilized on polytetrafluoroethylene mesh sheets. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 151, p. 207–212, 2002.

NASUHOGLU, D.; BERK, D.; YARGEAU, V. Photocatalytic removal of 17 α -ethinylestradiol (EE2) and levonorgestrel (LNG) from contraceptive pill manufacturing plant wastewater under UVC radiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 185–186, p. 52–60, 2012.

NDLOVU, T.; KUV-AREGA, A. T.; AROTIBA, O. A.; SAMPATH, S.; KRAUSE, R. W.; MAMBA, B. B. Exfoliated graphite/titanium dioxide nanocomposites for photodegradation of eosin yellow. **Applied Surface Science**, v. 300, p. 159–164, 2014.

NETI, N. R.; PARMAR, G. R.; BAKARDJIEVA, S.; SUBRT, J. Thick film titania on glass supports for vapour phase photocatalytic degradation of toluene, acetone, and ethanol. **Chemical Engineering Journal**, v. 163, p. 219–229, 2010.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

NOSSOL, E. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. 2009. 153 f. Dissertação (Mestrado)–Programa de Pós–Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

NYQUIST, R. A. **Interpreting infrared, Raman, and nuclear magnetic resonance spectra**. United States: Academic Press, 2001.

OCAMPO-PÉREZ, R.; SÁNCHEZ-POLO, M.; RIVERA-UTRILLA, J.; LEYVA-RAMOS, R. Enhancement of the catalytic activity of TiO₂ by using activated carbon in the photocatalytic degradation of cytarabine. **Applied Catalysis B**, v. 104, p. 177-184, 2011.

OLIVEIRA, M. M.; SCHNITZLER, D. C.; ZARBIN, A. J. G. (Ti,Sn)O₂ Mixed oxides nanoparticles obtained by the sol-gel route. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1903-1909, 2003.

OLURODE, K.; NEELGUND, G. M.; OKI, A.; LUO, Z. A facile hydrothermal approach for construction of carbon coating on TiO₂ nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 89, p. 333-336, 2012.

PAOLA, A. D.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L.; BARBIERIKOVA, Z.; BREZOVA, V. Influence of crystallinity and OH surface density on the photocatalytic activity of TiO₂ powders. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 273, p. 59-67, 2014.

PARSEC. Disponível em: <<http://www.parsec.net.br/filtrosastron.html>> Acessado em: 13 de Julho de 2014.

PAUL, B.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Immobilised anatase on clay mineral particles as a photocatalyst for herbicides degradation. **Applied Clay Science**, v. 57, 49-54, 2012.

PELAEZ, M.; NOLAN, N. T.; PILLAI, S. C.; SEERY, M. K.; FALARAS, P.; KONTOS, A. G.; DUNLOP, P. S. M.; HAMILTON, J. W. J.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K.; ENTEZARI, M. H.; DIONYSIOU, D. D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 125, p. 331-349, 2012.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L. de.; NAGATA, N. Por que otimização multivariada?. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, p. 106-110, 2005.

PEREIRA, R. O.; POSTIGO, C.; ALDA, M. L. de.; DANIEL, L. A.; BARCELÓ, D. Removal of estrogens through water disinfection processes and formation of by-products. **Chemosphere**, v. 82, p. 789-799, 2011.

PEREIRA, V. J.; GALINHA, J.; CRESPO, M. T. B.; MATOS, C. T.; CRESPO, J. G. Integration of nanofiltration, UV photolysis, and advanced oxidation processes. **Separation and Purification Technology**, v. 95, p. 89-96, 2012.

PUDDU, V.; CHOI, H.; DIONYSIOU, D. D.; PUMA, G. L. TiO₂ photocatalyst for indoor air remediation: influence of crystallinity, crystal phase, and UV radiation intensity on trichloroethylene degradation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, p. 211–218, 2010.

PUMA, G. L.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; COLLIN, J. G. Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded onto activated carbon support using chemical vapor deposition: a review paper. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 209–219, 2008.

PUMA, G. L.; PUDDU, V.; TSANG, H. K.; GORA, A.; TOEPFER, B. Photocatalytic oxidation of multicomponent mixtures of estrogens (estrone (E1), 17 β -estradiol (E2), 17 α -ethynylestradiol (EE2) and estriol (E3)) under UV-A and UVC radiation: Photon absorption, quantum yields and rate constants independent of photon absorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, p. 388-397, 2010.

QOURZAL, S.; ASSABBANE, A.; AIT-ICHOU, Y. Synthesis of TiO₂ via hydrolysis of titanium tetraisopropoxide and its photocatalytic activity on a suspended mixture with activated carbon in the degradation of 2-naphthol. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 163, p. 317-321, 2004.

REVISTA DE QUÍMICA INDUSTRIAL. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Química, Ano 81, nº 738, 2013.

RIGBY, S. J.; AL-OBAIDI, A. H. R.; LEE, S.; MCSTAY, D.; ROBERTSON, P. K. J. The application of Raman and anti-stokes Raman spectroscopy for in situ monitoring of structural changes in laser irradiated titanium dioxide materials. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 7948-7952, 2006.

RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M.; GÓMEZ-SERRANO, V.; ÁLVAREZ, P. M.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; DIAS, J.M. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, v. 187, p. 1-23, 2011.

RIZZO, L.; MERIC, S.; KASSINOS, D.; GUIDA, M.; RUSSO, F.; BELGIORNO, V. Degradation of diclofenac by TiO₂ photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays. **Water Research**, v. 43, p. 979-988, 2009.

ROCHA, S.; DOMINGUES, V. F.; PINHO, C.; FERNANDES, V. C.; DELERUE-MATOS, C.; GAMEIRO, P.; MANSILHA, C. Occurrence of Bisphenol A, Estrone, 17 β -Estradiol and 17 α -Ethynylestradiol in Portuguese Rivers. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 90, p. 73-78, 2013.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 1–9, 2012.

ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes. **Environmental Science and Technology**, v. 38, p. 5476–5483, 2004.

SADIK, W. A. Effect of inorganic oxidants in photodecolourization of an azo dye. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 191, p. 132–137, 2007.

SAMPAIO, M. J.; SILVA, C. G.; SILVA, A. M. T.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; FARIA, J. L. Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation. **Chemical Engineering Journal**, v. 224, p. 32–38, 2013.

SANTANA, J. da S. 2013. 118 f. **Determinação de contaminantes emergentes em mananciais de água bruta e na água para consumo humano do Distrito Federal**. Dissertação (Mestrado em Química)–Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2013.

SCHIAVINI, J. de A.; CARDOSO, C. E.; RODRIGUES, W. C. Desreguladores Endócrinos no Meio Ambiente e o Uso de Potenciais Bioindicadores. **Revista Eletrônica TECEN**, v. 4, p. 33–48, 2011.

SCHILLER, V.; WICHMANN, A.; KRIEHLER, R.; MUTH – KÖHNE, E.; GIESY, J. P.; HECKER, M.; FENSKE, M. Studying the effects of genistein on gene expression of fish embryos as an alternative testing approach for endocrine disruption. **Comparative Biochemistry and Physiology, Part C**, v. 157, p. 41–53, 2013.

SEGNER, H. Zebrafish (*Danio rerio*) as a model organism for investigating endocrine disruption. **Comparative Biochemistry and Physiology**, v. 149, p. 187–195, 2009.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; HOUSHMAND, A.; SHAMIRI, A. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 89, p. 143–151, 2010.

SHAN, A. Y.; GHAZI, T. I. M.; RASHID, S. A. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. **Applied Catalysis A: General**, v. 389, p. 1–8, 2010.

SHIFU, C.; GENG YU, C. Study on the photocatalytic reduction of dichromate and photocatalytic oxidation of dichlorvos. **Chemosphere**, v. 60, p. 1308–1315, 2005.

SILVA, A. M. T.; NOULI, E.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Effect of key operating parameters on phenols degradation during H₂O₂–assisted TiO₂ photocatalytic treatment of simulated and actual olive mill wastewaters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 73, p. 11-22, 2007.

SILVA, C. G. A. da; COLLINS, C. H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, p. 665-676, 2011.

SILVA, C. P.; OTERO, M.; ESTEVES, V. Processes for the elimination of estrogenic steroid hormones from water: a review. **Environmental Pollution**, v. 165, p. 38-58, 2012.

SILVA, L. P.; LIUTTI, G. C.; FREIRE, R. S. Atividade fotocatalítica de dióxido de titânio modificado com materiais carbonáceos. Trabalho apresentado na 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2006.

SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIEIRO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. Testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v. 33, p. 85-89, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Guanabara: Koogan, 2010.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. São Paulo: Artmed, 2002.

SMITH, E.; DENT, G. **Modern Raman spectroscopy: a practical approach**. England: John Wiley e Sons, 2013.

SNYDER, S. A.; ADHAM, S.; REDDING, A. M.; CANNON, F. S.; DECAROLIS, J.; OPPENHEIMER, J.; WERT, E. C.; YOON, Y. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. **Desalination**, v. 202, p. 156–181, 2007.

SOARES, C. H. L. **Estudos mecanísticos da degradação de efluentes de indústrias de papel e celulose por fungos basidiomicetos degradadores de**

madeira. 1998. 133 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1998.

SODRÉ, F. F.; MONTAGNER, C. C.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos em águas superficiais da região de Campinas (SP, Brasil). **Ecotoxicology and Environmental Contamination**, v. 2, p. 187-196, 2007.

STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—a mini review. **Global Nest Journal**, v. 10, p. 376-385, 2008.

ŠTENGL, V.; BAKARDJIEVA, S.; MURFA, N.; ŠUBRT, J.; MĚŠT'ÁNKOVÁ, H.; JIRKOVSKÝ, J. Preparation, characterization and photocatalytic activity of optically transparent titanium dioxide particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 105, p. 38–46, 2007.

SUGA, M.; ASAHINA, S.; SAKUDA, Y.; KAZUMORI, H.; NISHIYAMA, H.; NOKUO, T.; ALFREDSSON, V.; KJELLMAN, T.; STEVENS, S. M.; CHO, H. S.; CHO, M.; HAN, L.; CHE, S.; ANDERSON, M. W.; SCHÜTH, F.; DENG, H.; YAGHI, O. M.; LIU, Z.; JEONG, H. Y.; STEIN, A.; SAKAMOTO, K.; RYOO, R.; TERASAKI, O. Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 42, p. 1–21, 2014.

SUN, W.; LI, S.; MAI, J.; NI, J. Initial photocatalytic degradation intermediates/pathways of 17 α -ethynylestradiol: Effect of pH and methanol. **Chemosphere**, v. 81, p. 92–99, 2010.

SURYANARAYANA, C.; NORTON, M. G. **X-Ray diffraction a practical approach**. New York: Springer Science and Business Media, 1998.

TAN, S. T.; CHEN, B. J.; SUN, X. W.; FAN, W. J.; KWOK, H. S.; ZHANG, X. H.; CHUA, S. J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 98, 2005.

TANG, S.; LU, N.; LI, J.; SHANG, K.; WU, Y. Improved phenol decomposition and simultaneous regeneration of granular activated carbon by the addition of a titanium dioxide catalyst under a dielectric barrier discharge plasma. **Carbon**, v. 53, p. 380-390, 2013.

TATSUDA, N.; ITAHARA, H.; SETOYAMA, N.; FUKUSHIMA, Y. Preparation of titanium dioxide/activated carbon composites using supercritical carbon dioxide. **Carbon**, v. 43, p. 2358–2365, 2005.

TAYADE, R. J.; SUROLIA, P. K.; KULKARNI, R. G.; JASRA, R. V. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO₂. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 8, p. 455–462, 2007.

TIAN, G.; FU, H.; JING, L.; TIAN, C. Synthesis and photocatalytic activity of stable nanocrystalline TiO₂ with high crystallinity and large surface área. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 1122–1130, 2009.

TOBALDI, D. M.; ŠKAPIN, A. S.; PULLAR, R. C.; SEABRA, M. P.; LABRINCHA, J. A. Titanium dioxide modified with transition metals and rare earth elements: Phase composition, optical properties, and photocatalytic activity. **Ceramics International**, v. 39, p. 2619–2629, 2013.

TOMPSETT, A. R.; WISEMAN, S.; HIGLEY, E.; GIESY, J. P.; HECKER, M. Effects of exposure to 17 α -ethynylestradiol during larval development on growth, sexual differentiation, and abundances of transcripts in the liver of the wood frog (*Lithobates sylvaticus*). **Aquatic Toxicology**, v. 126, p. 42-51, 2013.

TONG, A. Y. C.; BRAUND, R.; WARREN, D. S.; PEAKE, B. M. TiO₂-assisted photodegradation of pharmaceuticals—a review. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, p. 989-1027, 2012.

VALENCIA, S.; MARÍN, J. M.; RESTREPO, G.; FRIMMEL, F. H. Application of excitation–emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. **Science of the Total Environment**, v. 442, p. 207–214, 2013.

VELA, N.; MARTÍNEZ-MENCHÓN, M.; NAVARRO, G.; PÉRES-LUCAS, G.; NAVARRO, S. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from groundwater by heterogeneous photocatalysis under natural sunlight. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 232, p. 32–40, 2012.

VELASCO, L. F.; PARRA, J. B.; ANIA, C. O. Role of activated carbon features on the photocatalytic degradation of phenol. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 5254–5258, 2010.

VENKATACHALAM, S.; HAYASHI, H.; EBINA, T.; NANJO, H. Preparation and characterization of nanostructured TiO₂ thin films by hydrothermal and anodization methods. **Advanced Materials and Devices**, 2013.

VERBINNEN, R. T.; NUNES, G. S.; VIEIRA, E. M. Determinação de hormônios estrógenos em água potável usando CLAE-DAD. **Química Nova**, v. 33, p. 1837-1842, 2010.

VIANNA, V. B.; TÔRRES, A. R.; AZEVEDO, E. B. Degradação de corantes ácidos por processos oxidativos avançados usando um reator com disco rotatório de baixa velocidade. **Química Nova**, v. 31, p. 1353-1358, 2008.

WANG, X.; LIU, Y.; HU, Z.; CHEN, Y.; LIU, W.; ZHAO, G. Degradation of methyl orange by composite photocatalysts nano-TiO₂ immobilized on activated carbons of different porosities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, p. 1061–1067, 2009.

WANG, Z.; LU, Z.; HUANG, Y.; XUE, R.; HUANG, X.; CHEN, L. Characterizations of crystalline structure and electrical properties of pyrolyzed polyfurfuryl alcohol. **Journal of Applied Physics**, v. 82, p. 5705–5710, 1997.

XIA, T.; ZHANG, W.; WANG, Z.; ZHANG, Y.; SONG, X.; MUROWCHICK, J.; BATTAGLIA, V.; LIU, G.; CHEN, X. Amorphous carbon-coated TiO₂ nanocrystals for improved lithium-ion battery and photocatalytic performance. **Nano Energy**, v. 6, p. 109–118, 2014.

XU, Z.; LI, Q.; GAO, S.; SHANG, J. K. As(III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous TiCl₄ solution. **Water Research**, v. 44, p. 5713-5721, 2010.

XUE, G.; LIU, H.; CHEN, Q.; HILLS, C.; TYRER, M.; INNOCENT, F. Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 765–772, 2011.

YEO, T. H. C.; TAN, I. A. W.; ABDULLAH, M. O. Development of adsorption air-conditioning technology using modified activated carbon—a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 3355–3363, 2012.

YOUJI, L.; XIAOMING, Z.; WEI, C.; LEIYONG, L.; MENGXIONG, Z.; SHIDONG, Q.; SHUGUO, S. Photodecolorization of rhodamine B on tungsten-doped TiO₂/activated carbon under visible-light irradiation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 227–228, p. 25–33, 2012.

YU, Y.; YU, J. C.; CHAN, C.; CHE, Y.; ZHAO, J.; DING, L.; GE, W.; WONG, P. Enhancement of adsorption and photocatalytic activity of TiO₂ by using carbon

nanotubes for the treatment of azo dye. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 61, p. 1-11, 2005.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 3481–3487, 2000.

ZHANG, Y.; ZHOU, J. L. Removal of estrone and 17 β -estradiol from water by adsorption. **Water Research**, v. 39, p. 3991–4003, 2005.

ZHAO, C.; PELAEZ, M.; DIONYSIOU, D. D.; PILLAI, S. C.; BYRNE, J. A.; O'SHEA, K. E. UV and visible light activated TiO₂ photocatalysis of 6-hydroxymethyluracil, a model compound for the potent cyanotoxincylindrospermopsin. **Catalysis Today**, v. 224, p. 70–76, 2014.

ZHAO, D.; SHENG, G.; CHEN, C.; WANG, X. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111–112, p. 303–308, 2012.